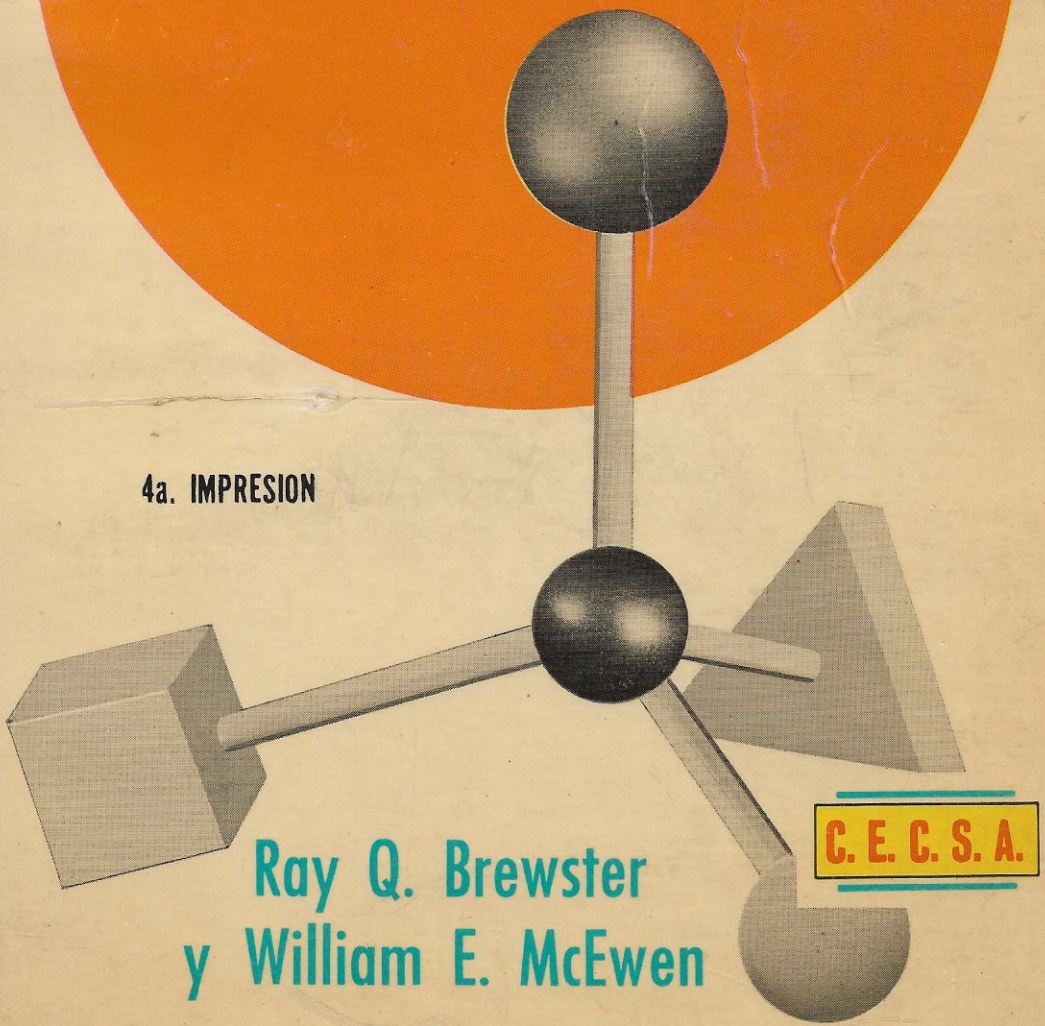
QUIMICA ORGANICA

UN CURSO BREVE



4a. IMPRESION

Ray Q. Brewster
y William E. McEwen

C. E. C. S. A.

Librería Universitaria
EVA
Paseo al Mar, 10
VALENCIA-10

QUIMICA ORGANICA

Un Curso Breve

QUIMICA ORGANICA

UN CURSO BREVE

Por

Ray Q. Brewster y **William E. McEwen**

Profesores de Química en The University of Kansas

COMPAÑIA EDITORIAL CONTINENTAL, S. A.
MEXICO – ESPAÑA – ARGENTINA – CHILE

SUCURSALES, DEPOSITOS Y REPRESENTACIONES EN:

Bolivia – Brasil – Colombia – Costa Rica – Dominicana – Ecuador – El Salvador
Estados Unidos – Guatemala – Honduras – Nicaragua – Panamá – Paraguay – Perú
Portugal – Puerto Rico – Uruguay – Venezuela

Título original en inglés:

ORGANIC CHEMISTRY
A BRIEF COURSE

Traducido por:

Dr. XORGE A. DOMINGUEZ
Jefe del Departamento de Química del Instituto Tecnológico
y de Estudios Superiores de Monterrey

Edición autorizada por:

PRENTICE-HALL, INC.–Englewood Cliffs, N. J.
© by Prentice-Hall, Inc.

Library of Congress Catalog Card No. 59-10002

Primera edición en español de la segunda edición en inglés:
diciembre de 1968

Impresiones de la primera edición en español:
julio de 1969; enero de 1970

Cuarta impresión en español:
marzo de 1972

Derechos Reservados © en Lengua Española–1968, Primera Publicación

COMPAÑIA EDITORIAL CONTINENTAL, S. A.

CALZADA DE TLALPAN NÚM. 4620, MÉXICO 22, D. F.

MIEMBRO DE LA CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA EDITORIAL
Registro Núm. 43

AV. REP. ARGENTINA NÚM. 168, BARCELONA 6, ESPAÑA
SOLÍS NÚM. 1262, BUENOS AIRES, ARGENTINA
AMUNÁTEGUI NÚM. 458, SANTIAGO DE CHILE, CHILE

Prefacio a la Segunda Edición

Al preparar la revisión de este libro de texto hemos vuelto a escribir y arreglar casi todo el material, en tal forma que las propiedades de los compuestos alifáticos y aromáticos se presentan en forma integrada. Este tratamiento unificado de todos los temas es ventajoso en un curso limitado a un semestre o dos cuatrimestres, aunque el estudiante puede encontrar un poco tedioso el estudio de los principios fundamentales, como se ilustra para las diferentes clases de hidrocarburos antes de empezar a considerar otros tipos de compuestos del carbono, los cuales, para él son ordinariamente de mayor importancia. Para atraer desde el comienzo el interés del estudiante, los autores han dedicado el primer capítulo a un estudio introductorio de los alcoholes metílico y etílico, cuyas sencillas transformaciones revelan claramente las importantes relaciones que existen entre varias prominentes familias de compuestos del carbono. De ahí en adelante, se presentan en orden lógico las diversas clases de hidrocarburos y sus derivados.

A lo largo del libro se ha hecho un poco más de hincapié sobre los mecanismos de reacción que el que ordinariamente se encuentra en la mayoría de los textos preparados para un curso breve. Los autores están convencidos de que aunque sólo se disponga de un semestre o dos cuatrimestres para el estudio de química orgánica, no deben disminuirse los temas sobre principios y teoría para dar lugar a una mayor cantidad de material descriptivo. Tanto los hechos observados como su interpretación son importantes. Por consiguiente, en todo el texto se ha utilizado la teoría electrónica para explicar las propiedades de las diferentes clases de compuestos. Sin embargo, para evitar que al principio del semestre se atemorice al estudiante, el material teórico se va introduciendo de una manera gradual. Por ejemplo, las teorías de resonancia y de orbitales moleculares se introdujeron en forma simplificada a los capítulos iniciales, tratándose en una forma más amplia y más rigurosa.

El material usado como ejemplos se revisó para incluir algunos de los compuestos más recientes. En los capítulos apropiados se han incorporado muchos progresos recientes de la biología y la química médica. También se han usado como pies de página notas biográficas e históricas para darle al estudiante algunos conocimientos sobre historia de la química. Al final de cada capítulo se han añadido nuevas preguntas y problemas a los que ya aparecieron en la primera edición. En el Apéndice se dan las respuestas a los problemas.

El autor principal da la bienvenida como colaborador en esta revisión del texto al Profesor William E. McEwen, a quien debe dársele el crédito debido por mucho del nuevo material.

RAY Q. BREWSTER
WILLIAM E. MCEWEN

Contenido

CAP. PÁG.

PREFACIO A LA SEGUNDA EDICION 5

INTRODUCCION 15

1. El campo de la química orgánica. 2. Revisión de la estructura atómica y de las uniones atómicas. 3. Enlaces covalentes simples, dobles y triples. 4. La tetravalencia del carbono. 5. Radios atómicos covalentes y longitud de enlace. 6. Conclusión.

1. ALCOHOLES METILICO Y ETILICO 25

1. Introducción. 2. Producción de alcohol etílico por fermentación. 3. Destilación fraccionada de una solución de etanol y agua. 4. Alcohol etílico a partir del etileno. 5. Terminología comercial referente al alcohol etílico. 6. Producción comercial de alcohol metílico. 7. Las fórmulas empíricas de los alcoholes metílico y etílico. 8. Fórmulas estructurales para metanol y etanol. 9. La asociación molecular por enlaces de hidrógeno. 10. Repaso de los conceptos sobre ácidos y bases. 11. El metanol y el etanol como ácidos. 12. El metanol y el etanol como bases. 13. Deshidratación. 14. Oxidación del metanol y etanol. 15. Conclusión.

CAP. PÁG.

2. ALCANOS 41

1. Tipos de hidrocarburos. 2. Caracteres generales de los alcanos. 3. Series homólogas. 4. Arreglo de los átomos en el metano y etano. 5. Fórmulas del propano y butano. 6. Isomería de los alcanos. 7. Isomería de los derivados halogenados de los alcanos. 8. Radicales orgánicos. 9. Nomenclatura. 10. Fuentes naturales de los alcanos. 11. Preparación de los alcanos. 12. Propiedades físicas de los alcanos. 13. Propiedades químicas de los alcanos. 14. Cicloalcanos (cicloparafinas). 15. Refinación del petróleo. 16. Petroquímicos.

3. ALQUENOS Y ALQUINOS 69

1. Introducción. 2. Fórmulas y nomenclaturas. 3. Propiedades físicas. 4. Preparación de alquenos. 5. Preparación de alquinos. 6. La estructura electrónica de alquenos y alquinos. 7. Reacciones comunes a los alquenos y alquinos. 8. Otras reacciones de adición de los alquenos. 9. Otras reacciones de adición de los alquinos. 10. Carácter ácido del acetileno y acetilenos monosustituidos. 11. Compuestos que tienen dos o más enlaces dobles o triples.

4. HIDROCARBUROS AROMATICOS 93

1. Singulares propiedades químicas del benceno en relación a su fórmula. 2. Información sobre la estructura de la molécula del benceno. 3. La teoría de la resonancia y la estructura del benceno. 4. Fórmulas y nomenclatura de los derivados del benceno. 5. Reducción. 6. Oxidación. 7. Pirólisis. 8. Reacciones de sustitución electrofílica. 9. Orientación de los sustituyentes en los derivados del benceno. 10. Método absoluto de Körner para la determinación de la orientación. 11. Naturaleza de los reactivos atacantes. 12. Formación de iones de transición inestable. 13. Discusión preliminar de los fundamentos electrónicos de los efectos de orientación. 14. Efectos activadores y desactivadores de los sustituyentes. 15. Fuentes de compuestos aromáticos. 16. Preparación de homólogos del benceno. 17. Reacciones de los homólogos del benceno.

5. DERIVADOS HALOGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS 115

1. Haluros de alquilo. 2. Preparación de haluros de alquilo. 3. Preparación de haluros de arilo. 4. Polaridad de los haluros de arilo y alquilo. 5. Mecanismos de reacción de los monohaluros. 6. Ejemplos de reacciones de desplazamientos de halógenos. 7. Reacciones de los haluros de alquilo empleados con frecuencia. 8. Usos de los haluros de alquilo. 9. Haluros insaturados. 10. Reactividad de los haluros de arilo. 11. Dihaluros. 12. Trihaluros.

CAP. PÁG.

13. Tetracloruro de carbono. 14. Freón. 15. Diclorodifeniltricloroetano (DDT). 16. 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano. 17. Derivados del flúor.

6. ALCOHOLES Y FENOLES 137

1. Introducción. 2. Clasificación y nomenclatura de los alcoholes. 3. Nomenclatura de fenoles. 4. Preparación de alcoholes. 5. Preparación de fenoles. 6. Propiedades físicas de los alcoholes y los fenoles. 7. Estructura electrónica de los alcoholes. 8. Estructura electrónica del fenol. 9. Reacciones como ácido. 10. Reacciones como bases. 11. Deshidratación. 12. Oxidación. 13 Las sustituciones en alcoholes o fenoles. 14. La toxicidad de los alcoholes y el fenol. 15. Los compuestos fenólicos como desinfectantes. 16. Alcohol alílico. 17. Alcohol cinamílico. 18. Comparación de las propiedades de un fenol y un alcohol. 19. Compuestos polifuncionales. 20. El etilenglicol y sus derivados. 21. Glicerina. 22. Reacciones de la glicerina. 23. Alcoholes polioxihidrílicos. 24. Determinación del número de grupos oxhidrílicos en un alcohol polioxhidrílico. 25. Difenoles, fenoles dioxhidrílicos. 26. Trifenoles, fenoles, trioxhidrílicos.

7. ETERES 165

1. Tipos de éteres. 2. Preparación del éter etílico por el método continuo. 3. Método de Williamson. 4. Puntos de ebullición y solubilidades. 5. Sales de oxonio. 6. Oxidación de los éteres. 7. Oxido de etileno. 8. 1,4-Dioxano. 9. Anestesia. 10. Disolvente para extracción. 11. Eteres aromáticos interesantes.

8. ALDEHIDOS Y CETONAS 175

1. Introducción. 2. Fórmulas y nomenclatura. 3. Formas tautómeras de los aldehídos y cetonas alifáticos. 4. Reacciones de oxidación. 5. Hidrólisis de los gem-dihaluros. 6. Descarboxilación parcial de las sales de ácidos. 7. Reducción de cloruros de acilo. 8. Reacción de acilación de Friedel y Crafts. 9. Otros métodos. 10. Fórmulas electrónicas (estructura). 11. Propiedades físicas. 12. Bosquejo de las reacciones de los aldehidos y las cetonas. 13. Reacciones de adición nucleofílica sencilla. 14. Reacciones de adición nucleofílica seguidas por la pérdida de agua. 15. Reacciones de condensación catalizadas por bases. 16. Oxidación. 17. Reducción. 18. Autooxidación y reducción. Reacción de Cannizzaro. 19. Polimerización de los aldehidos. 20. Reacciones de sustitución. 21. Pirólisis de acetona a cetena. 22. Tipos de quinonas. 23. *p*-Benzoquinona. 24. Reacciones. 25. Naftoquinona-1,4.

CAP. PÁG.

9. ACIDOS CARBOXILICOS 209

1. Introducción. 2. Fórmulas y nomenclatura de los ácidos. 3. Procesos de oxidación. 4. Procesos de hidrólisis. 5. Síntesis de ácidos por la reacción Grignard. 6. Métodos especiales para la preparación de ciertos ácidos. 7. Asociación molecular-dimerización. 8. Constante de ionización de un ácido. 9. Naturaleza electrónica del grupo carboxilo. 10. Reacciones del hidrógeno ionizable. 11. Sustitución del grupo oxhidrilo. 12. Reacciones en el grupo carbonilo. 13. Eliminación del grupo carboxilo. 14. La sustitución en un ácido carboxílico. 15. Acido fórmico. 16. Acidos palmítico, esteárico y oleico. 17. Acido benzoico. 18. Acido salicílico. 19. Los ácidos aminobenzoicos. 20. Acido cinámico. 21. Características generales. 22. Preparación. 23. Propiedades físicas. 24. Compuestos cíclicos a partir de ácidos dibásicos alifáticos. 25. Acido oxálico. 26. Acido malónico. 27. Malonato de dietilo. 28. Acido succínico. 29. Acido glutárico. 30. Acido adípico. 31. Los ácidos ftálicos. 32. Polímeros a partir de los ácidos dibásicos.

10. DERIVADOS DE ACIDOS I: Haluros de Acilo, Anhídridos de Acido y Amidas 233

1. Los cloruros de acilo. 2. Los anhídridos de ácido. 3. Las amidas. 4. Fórmulas electrónicas. 5. Reacciones químicas de los cloruros de acilo, anhídridos y amidas. 6. Los cloruros de acilo y los anhídridos como agentes acilantes. 7. Interrelación de los derivados de ácidos. 8. Identificación de los cloruros de acilo o anhídridos. 9. Cloruro de benzoílo. 10. Propiedades químicas de las amidas.

11. DERIVADOS DE ACIDOS II: Esteres y Compuestos relacionados 247

1. Esteres derivados de ácidos inorgánicos. 2. Esteres derivados de los ácidos orgánicos. 3. Preparación de ésteres orgánicos. 4. Propiedades físicas de los ésteres. 5. Reacciones de los ésteres. 6. Los orto-ésteres. 7. Ceras. 8. Fórmula y nomenclatura de las grasas. 9. Propiedades químicas de las grasas. 10. Jabones. 11. Fosfátidos, lipinas. 12. Agentes tensioactivos, detergentes. 13. Aceites secantes.

12. GEOMETRIA DE LAS MOLECULAS 265

1. Introducción. 2. El carbono tetraédrico. 3. Conformación de los derivados del etano. 4. Conformaciones en las cadenas de carbono. 5. Estabilidad de los anillos. Teoría de la tensión de Baeyer.

CAP. PÁG.

6. Conformación del ciclohexano y sus derivados. 7. Orbitales atómicos. 8. Orbitales moleculares. 9. Rotación restringida alrededor de un doble enlace. 10 Isomería **cis-trans** de los compuestos cíclicos. 11. Asimetría alrededor de un átomo de carbono central. 12. Actividad óptica en compuestos simétricos que tienen dos átomos de carbono disimétrico. 13. Compuestos cíclicos que muestran tanto isomería óptica como geométrica. 14. Resolución de racematos. 15. Estereoquímica de las reacciones con desplazamiento nucleofílico.

13. DERIVADOS DEL ACIDO CARBONICO 293

1. Introducción. 2. Acido ciánico. 3. Cianamida cálcica. La fijación del nitrógeno atmosférico. 4. Cloruro de carbonilo. 5. Uretanos. 6. Preparación de la urea. 7. Reacciones de la urea. 8. Ureídos monocíclicos. 9. Las purinas como agentes quimoterapéuticos para la leucemia. 10. Adenina. 11. Hipoxantina. 12. Guanina. 13. Xantina. 14. Teobromina. 15. Cafeína. 16. Acido úrico. 17. Creatina.

14. COMPUESTOS NITROGENADOS 303

1 Introducción. 2. Preparación. 3. Estructura. 4. La resonancia en el nitrobenceno. 5. Productos de reducción del nitrobenceno. 6. Clases de aminas. 7. Fórmulas y nomenclatura. 8. Preparación. 9. Propiedades físicas de las aminas. 10. Estructura. 11. Naturaleza básica de las aminas. 12. Pruebas cualitativas. 13. Acilación. 14. Alquilación. 15. Reacciones de sustitución electrofílica. 16. Derivados de aminas con importancia biológica y farmacológica. 17. Diazoación. 18. Estructuras del cloruro del bencendiazonio. 19. Reacciones de copulación. Formación de colorantes azoicos. 20. Preparación de la fenilhidracina. 21. Sustitución del grupo diazonio. 22. Empleo de las sales de diazonio en síntesis.

15. COMPUESTOS AZUFRADOS 333

1. Introducción. 2. Tioalcoholes. 3. Tioéteres. 4. Isotiocianatos de alquilo. 5. Ditiocarbonatos, xantatos. 6. Tiourea. 7. Preparación de ácidos sulfónicos. 8. Propiedades químicas de los ácidos sulfónicos. 9. Derivados halogenados de las sulfonamidas. 10. Sacarina y sucaril. 11. Las drogas "sulfas".

16. OXIACIDOS Y ACIDOS CETONICOS 341

1. Preparación de oxiácidos. 2. Reacciones de los oxiácidos. 3. Acido glicólico. 4. Acido láctico. 5. Acido málico. 6. Acido

CAP. PÁG.

tartárico. 7. Acido cítrico. 8. Oxiácidos aromáticos. 9. Acetoacetato de etilo. 10. Uso en síntesis del acetoacetato de etilo. 11. Tautomería ceto-enólica.

17. AMINOACIDOS Y PROTEINAS 351

1. Aminoácidos esenciales. 2. Aislamiento de aminoácidos a partir de las proteínas. 3. Síntesis de aminoácidos. 4. Interacción de los grupos amino y carboxilo. 5. Reacciones del grupo amino. 6. Reacciones del grupo carboxilo. 7. Generalidades sobre la naturaleza de las proteínas. 8. Acidos nucleicos. 9. Análisis de las proteínas. 10. Pruebas de las proteínas. 11. Hormonas proteicas. 12. Virus proteicos. 13. Enzimas. 14. Utilización industrial de las proteínas.

18. CARBOHIDRATOS 367

1. Introducción. 2. Nomenclatura y clasificación de los carbohidratos. 3. Síntesis de azúcares sencillos. 4. Configuración de los monosacáridos. 5. Reacciones químicas de la glucosa. 6. Formas tautómeras de la glucosa. 7. Mutarrotación. 8. Rotación específica. 9. Glicósidos. 10. Fructosa. 11. Vitamina C. 12. Maltosa. 13. Lactosa. 14. Sacarosa. 15. Almidón. 16. Dextrina. 17. Glucógeno. 18. Celulosa. 19. Derivados químicos de la celulosa. 20. Diversas sustancias relacionadas con la celulosa. 21. Gomas. 22. Pectina.

19. COLORANTES 389

1. Colorantes azoicos. 2. La teoría de Witt sobre el color. 3. Colorantes del trifenilmetano. 4. Las ftaleínas. 5. Alizarina. 6. Colorantes a la tina; Indigo.

20. COMPUESTOS ALICICLICOS, TERPENOS Y ESTEROIDES 397

1. Introducción. 2. Estereoisomería de los compuestos alicíclicos. 3. Relación de los terpenos con el isopreno. 4. Terpenos de cadena abierta. Geraniol y citral. 5. Limoneno. 6. Mentol. 7. Hidrato de terpina. 8. α-pineno. 9. Alcanfor. 10. Colesterol. 11. La vitamina D. 12. Acidos biliares. 13. Hormonas esteroidales. 14. Antibióticos.

21. COMPUESTOS HETEROCICLICOS Y ALCALOIDES 409

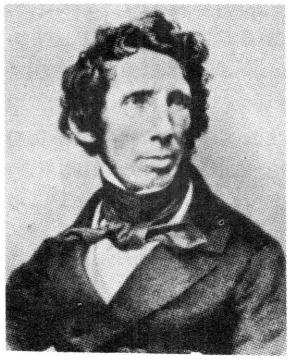
1. Introducción. 2. Furfural. 3. Tiofeno. 4. Pirrol. 5. Imidazol. 6. Tiazol. 7. Piridina. 8. Pirimidina. 9. Indol. 10. Quinolina. 11. Coniina. 12. Nicotina. 13. Cocaína. 14. Quinina. 15. Reserpina.

RESPUESTAS 419

INDICE 447

QUIMICA ORGANICA

Un Curso Breve



Friedrich Wöhler[1]

Introducción

1. El campo de la química orgánica. La química orgánica puede definirse como la química de los compuestos del carbono. Muchos de estos compuestos son producidos por organismos vivos, tanto vegetales como animales, y por muchos años se supuso que los compuestos del carbono más complejos que el bióxido de carbono y los carbonatos metálicos sólo se podían obtener con la ayuda de cierta "fuerza vital", que era proporcionada por células vivas. Durante la primera mitad del siglo diecinueve se logró derrumbar esta "teoría de la fuerza vital" al sintetizarse varias sustancias orgánicas a partir de materiales minerales. Entre los primeros compuestos orgánicos producidos por métodos sintéticos figura la urea, un producto final del metabolismo de las proteínas y que se encuentra en la orina de todos los mamíferos. Esta fue obtenida por Wöhler en 1828, cuando observó que al evaporarse una solución de cianato de amonio, una porción de esta sal inor-

$$NH_4NCO \xrightarrow{\text{calor}} (NH_2)_2CO$$

gánica se había convertido en urea. En retrospectiva, este experimento aparenta proporcionar una síntesis de un compuesto orgánico a

[1] **Friedrich Wöhler (1800-1882), químico alemán, que por muchos años fue profesor de química en Göttingen. Es famoso por el descubrimiento del aluminio (1827), así como por sus contribuciones a la química del boro, silicio y titanio. En el campo orgánico añadió mucho al conocimiento de los isocianatos y efectuó investigaciones iniciales sobre el ácido úrico.**

partir de un compuesto inorgánico, pero en 1828 todo el amoníaco se obtenía calentando con cal el excremento de animales y podría argumentarse que aún estaba presente la "fuerza vital". Ahora que se dispone de cualquier cantidad de amoníaco sintético obtenido por la combinación del nitrógeno e hidrógeno, la síntesis de la urea no tan sólo es un triunfo científico del laboratorio de investigación, sino que actualmente constituye una importante actividad económica, ya que entre sus diversos usos, la urea se usa en la alimentación de ganado como una fuente de nitrógeno y como un reactivo en la producción de determinados plásticos. Aunque se continúa empleando la vieja clasificación de las sustancias en orgánicas e inorgánicas, hace mucho que se perdió el significado original de estos términos.

La comprensión de los procesos químicos necesarios para la producción de compuestos orgánicos se adquirió muy lentamente, pero, a medida que se empezaron a conocer las complejidades de la estructura de la materia, aumentó el conocimiento humano, como un alud, siempre con velocidad creciente. Los métodos para construir moléculas conteniendo átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y ocasionalmente algunos otros elementos, están ahora tan desarrollados que el término "química creadora" ha adquirido un significado muy real, y los compuestos pueden ser fabricados (sintetizados) para que satisfagan especificaciones precisas. Así, el laboratorio químico y la fábrica de compuestos químicos han llegado a ser en muchos casos, un colaborador y un rival de la naturaleza.

Los triunfos de la química orgánica han sido difundidos ampliamente, pero aun así conviene mencionar éxitos como la fabricación del hule sintético, de materiales plásticos, de fibras textiles, de colorantes, de medicinas y otros numerosos tipos de compuestos. Estos materiales, ya sea que se encuentren en la naturaleza o sean enteramente producto del hombre, sirven para una amplia variedad de fines y tienen en común la propiedad de contener carbono. El estudio de estos compuestos del carbono constituye el campo de la química orgánica.

Antiguamente los químicos clasificaron los compuestos orgánicos dentro de dos grandes divisiones: (1) la serie "alifática", que comprende las grasas (sebo, aceite de oliva, etc.), y los compuestos relacionados con ellos, y (2) la serie "aromática", formada por los aceites esenciales de las plantas, tales como el aceite de gaulteria, el aceite de geranio y otros principios aromáticos. Los nombres "alifática" y "aromática" todavía se conservan para designar las dos principales divisiones de los compuestos orgánicos, aunque el carácter graso o el aroma de un compuesto hace ya muchos años que han dejado de ser la base de su clasificación. Ya veremos más adelante que los átomos de

carbono de los compuestos alifáticos están unidos en cadenas y que los compuestos aromáticos se caracterizan por un cierto tipo de estructura cíclica.

2. Revisión de la estructura atómica y de las uniones atómicas. Antes de comenzar el estudio de la estructura de los compuestos orgánicos, conviene recordarle al estudiante los principios de estructura atómica y el concepto de valencia estudiados en sus primeros cursos de química inorgánica. Se recordará que las tres clases de partículas que en último término constituyen los átomos son los protones, los neutrones y los electrones. La carga positiva del núcleo de un átomo está determinada por el número de protones que contiene. Esta carga positiva está exactamente equilibrada por la carga negativa de un número igual de electrones distribuidos en órbitas alrededor del núcleo. Los neutrones se encuentran asociados con los protones del núcleo, pero no poseen ninguna carga y sólo contribuyen con su masa a formar el átomo.

En los diagramas de la Fig. 1 se muestran las estructuras de algunos de los átomos más sencillos. La capa u órbita de electrones más interna (llamada capa K) contiene dos electrones en todos los átomos excepto en el hidrógeno, y la capa siguiente (capa L) no puede exceder de ocho electrones. La tercera capa (capa M) puede llegar a tener hasta dieciocho electrones en algunos de los elementos más pesados; pero, para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica, en donde la capa M es la más externa, también tienen un máximo de ocho electrones. Se observará que en los gases raros, helio neón y argón, cada capa electrónica posee el máximo de electrones.

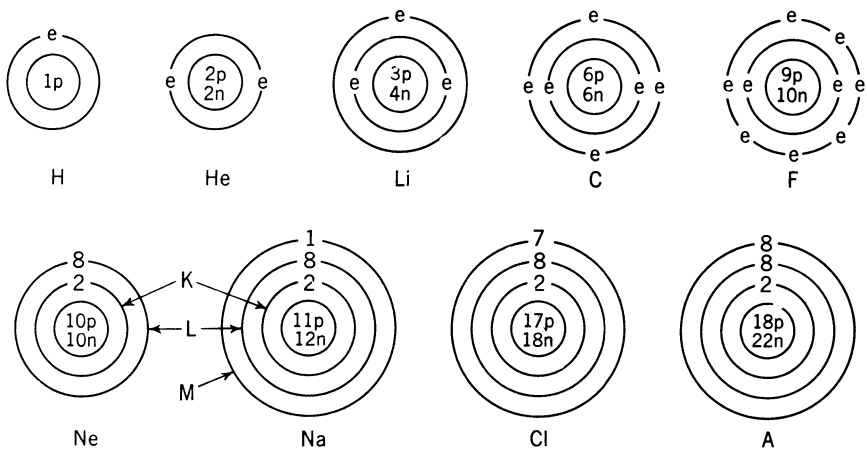


FIG. 1. Estructura atómica

Tal distribución electrónica tiene un máximo de estabilidad, por lo que los gases raros son químicamente inertes, esto es, tienen muy poca tendencia a perder o ganar electrones al reaccionar con otros elementos. Las reacciones químicas de los elementos intervienen los electrones de la órbita más externa (capa de valencia) y los átomos pueden transferir electrones de uno a otro (electrovalencia) o compartir electrones entre dos elementos (covalencia) para obtener ocho electrones en su capa externa.

2.1 *El enlace electrovalente.* En los siguientes diagramas se puede observar que la pérdida del electrón más externo de un átomo de litio deja un ion de litio positivo cuya capa más externa tiene dos electrones como el átomo inerte de helio. Si un átomo de flúor gana este electrón se produce un ion de flúor negativo en el que la órbita más externa tiene 8 electrones como el átomo de neón. Al pasar al estado iónico los átomos de litio y flúor alcanzan su máxima estabilidad, y los iones de litio y flúor se mantienen unidos en la red cristalina del fluoruro de litio para sus cargas opuestas.

Una transferencia similar del electrón más externo de un átomo de sodio al átomo de cloro produce los iones de sodio y cloro cada uno de los cuales posee ocho electrones (un octeto completo) en la capa más externa. Los iones de sodio y cloruro, en consecuencia, tienen las mismas estructuras electrónicas externas que los gases inertes, neón y argón, respectivamente, donde la transferencia de uno o más electrones desde un átomo al otro origina un "enlace electrovalente" (o "enlace iónico"). Los compuestos electrovalentes se caracterizan por tener puntos de fusión y ebullición elevados, formar redes cristalinas iónicas y producir soluciones en disolventes ionizantes, que son buenas conductoras de la electricidad.

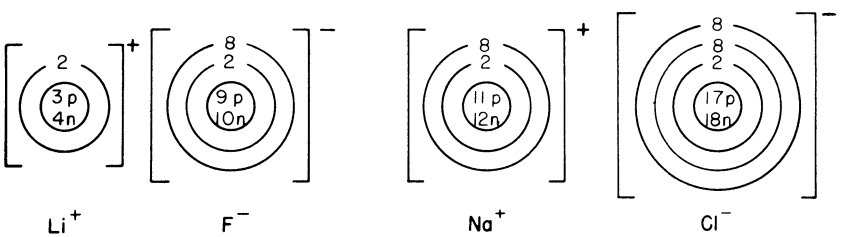
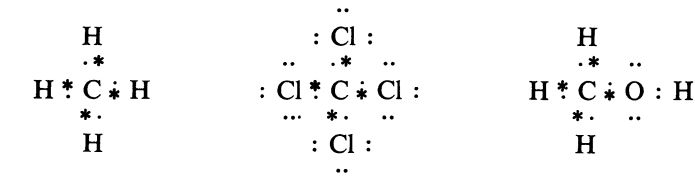


FIG. 2. Compuestos electrovalentes

2.2. *El enlace covalente.* En algunos compuestos como el metano, el tetracloruro de carbono y el alcohol metílico los electrones están compartidos por dos átomos como lo muestran las siguientes fórmulas. Los electrones de los átomos de carbono están representados por

asteriscos; y los electrones de los otros elementos por puntos.[2] Sólo se han señalado los electrones de la capa (valencia) más externa.



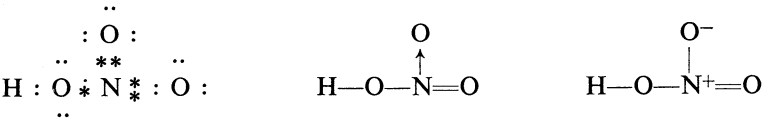
Metano | Tetracloruro de carbono | Alcohol metílico

En estos compuestos no ocurre ninguna transferencia de electrones de un átomo a otro, pero cada uno de los átomos de carbono, cloro y oxígeno tiene ocho electrones en su capa más externa, pues comparten los electrones con otros átomos. El hidrógeno se mantiene unido al carbono o el oxígeno mediante un par de electrones compartidos. Esta distribución de electrones entre los átomos forma una "covalencia". Cuando se les compara con los compuestos electrovalentes, las sustancias que contienen covalencias, generalmente tienen puntos de fusión y de ebullición más bajos y sus soluciones acuosas son conductoras de electricidad.

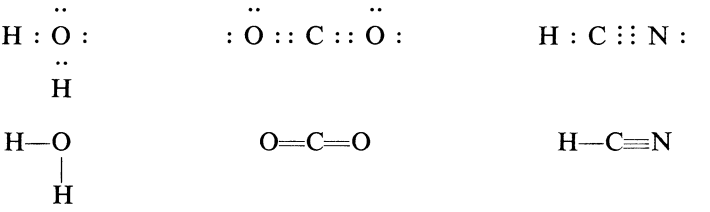
2.3 *El enlace covalente coordinado.* En un compuesto covalente típico, tal como el tetracloruro de carbono, cada uno de los dos átomos unidos contribuye con uno de los electrones del par compartido. En otros casos ambos electrones compartidos pueden ser proporcionados por uno de los átomos solamente. Este tipo de enlace se conoce como "covalencia coordinada" y puede ser ilustrado por el ácido nítrico. Los electrones del nitrógeno están representados por asteriscos y los electrones de los otros elementos por puntos. En su capa de valencia el hidrógeno tiene un electrón; el oxígeno, seis, y el nitrógeno, cinco. La fórmula que se pone después posee un par de electrones compartidos para el átomo de hidrógeno y un octeto (cuatro pares compartidos) para los otros elementos. Deberá enfatizarse otra vez que el nitrógeno y el oxígeno sólo pueden acomodar ocho electrones en sus capas de valencia y este hecho debe tomarse en cuenta al escribir cualquier fórmula estructural para moléculas que contengan estos elementos. En la fórmula estructural para el ácido nítrico que se muestra abajo, uno de los átomos de oxígeno está unido al nitrógeno por un par de electrones compartidos, suministrados totalmente por el átomo de nitrógeno. Puede considerarse que el nitrógeno ha cedido uno de sus electrones al oxígeno, a fin de que éste pueda tener un electrón para aparearse con otro electrón del átomo de nitró-

[2] Se entiende, por supuesto, que todos los electrones son exactamente iguales. Por lo tanto, el uso de símbolos diferentes no es muy lógico, pero sí conveniente para facilitar la claridad de la expresión.

geno. De aquí que el oxígeno haya adquirido una carga negativa al ganar un electrón, y el nitrógeno una carga positiva por la correspondiente pérdida de un electrón. Este enlace covalente coordinado a menudo es indicado con una flecha o colocando una carga positiva formal sobre el átomo donador (en este ejemplo el nitrógeno) y una carga negativa sobre el átomo aceptor (oxígeno). El tipo de enlace covalente en el cual cada átomo proporciona un electrón del par compartido se indica por una raya. Es importante mencionar que la teoría de la resonancia (Pág. 87) ha modificado nuestro concepto sobre la estructura del ácido nítrico y moléculas similares en la forma que posteriormente se describirá.

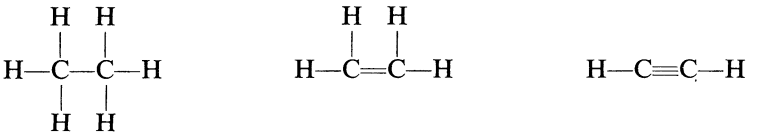


3. Enlaces covalentes simples, dobles y triples. Los enlaces covalentes pueden formarse compartiendo uno, dos o tres pares de electrones. Como ejemplos de estos tipos de enlace pueden servir el agua, el anhídrido carbónico y el ácido cianhídrico, respectivamente.



Las fórmulas de la fila superior muestran la distribución de los electrones y las fórmulas gráficas de la fila inferior indican los tres tipos de enlaces con una raya sencilla, doble y triple. Los electrones no compartidos, que aparecen en las fórmulas electrónicas, usualmente se omiten en las fórmulas gráficas.

Los átomos de carbono pueden estar unidos, ya sea por covalencias simples, dobles o triples, como lo ilustran las siguientes fórmulas de hidrocarburos que pronto estudiaremos.



Etano (Capítulo 2) **Etileno** (Capítulo 3) **Acetileno** (Capítulo 3)

4. La tetravalencia del carbono. En todas las fórmulas anteriores de los compuestos del carbono deberá observarse que el átomo de carbono se une a otros átomos por un total de cuatro covalencias. Este tipo de valencia es característico del carbono, y las fórmulas estructurales de casi todos los compuestos orgánicos se basan en la tetravalencia de este elemento. En unos pocos casos excepcionales, de los cuales el monóxido de carbono es un ejemplo bien conocido, se considera el carbono como divalente. En realidad esta divalencia del carbono, como se muestra en las siguientes fórmulas, corresponde a una doble covalencia y una covalencia coordinada.

Los seis electrones del átomo de oxígeno están representados por asteriscos y los cuatro electrones del carbono por puntos.

5. Radios atómicos covalentes y longitud de enlace. Cuando dos átomos se aproximan entre sí y forman una unión química, las capas electrónicas de los dos átomos se repelen e igualmente lo hacen sus núcleos positivos. Sin embargo, existe una atracción entre los electrones de un átomo y el núcleo del otro. En consecuencia, las fuerzas de atracción y repulsión que interactúan entre dos átomos deter-

TABLA 1. RADIOS ATOMICOS COVALENTES EN UNIDADES ANGSTROM[3]

Enlace	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
Sencillo	0.30	0.77	0.70	0.66	0.64	0.99	1.14	1.33
Doble		0.67	0.61	0.55				
Triple		0.60	0.55					

minarán una distancia entre los átomos unidos por un enlace químico, que tendrá una dimensión bien definida. Las mediciones de las longitudes de las uniones entre los átomos de numerosos compuestos cristalinos han sido hechas por análisis con rayos-X y por métodos de difracción electrónica o del espectro de absorción en el infrarrojo en compuestos gaseosos. Gracias a estas mediciones es posible asignar a los átomos de los elementos valores numéricos que representan su radio, de manera que la longitud de la unión entre dos átomos puede obtenerse por la suma de sus radios. Los radios iónicos son mayores que los radios covalentes; pero como los compuestos orgánicos son del tipo covalente, en este libro sólo se necesita considerar los últimos. En la Tabla 1 se dan los valores del radio covalente de los átomos que

[3] Una unidad Angstrom (Å) es 1×10^{-8} cm.

con más frecuencia se encuentran en los compuestos orgánicos. Un átomo de carbono y uno de nitrógeno unidos por un enlace covalente simple están a una distancia de $0.77 \times 0.70 = 1.47$Å. Un doble enlace entre estos elementos tiene una longitud de $0.67 + 0.61 = 1.28$Å, y la longitud de un triple enlace carbono-nitrógeno es de $0.60 + 0.55 = 1.15$Å.

6. Conclusión. Después de esta introducción sobre la naturaleza general de los compuestos orgánicos y un repaso sobre los tipos de enlace que unen sus átomos, comenzaremos su estudio fijando nuestra atención en dos sencillos compuestos orgánicos conocidos desde hace mucho: los alcoholes metílico y etílico.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba las fórmulas estructurales para cada uno de los siguientes compuestos y ponga todos los electrones de valencia:

   (*a*) cloruro de hidrógeno
   (*b*) sulfuro de hidrógeno
   (*c*) anhídrido carbónico
   (*d*) ácido nítrico
   (*e*) monóxido de carbono
   (*f*) cianuro de hidrógeno
   (*g*) bromo
   (*h*) nitrógeno.

2. Cuál es la longitud de la unión entre los átomos de carbono del:

   (*a*) etano
   (*b*) etileno
   (*c*) acetileno.

3. Escriba las estructuras de cada uno de los siguientes átomos o iones:

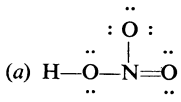
   (*a*) átomo de hidrógeno
   (*b*) átomo de carbono
   (*c*) átomo de flúor
   (*d*) ion fluoruro
   (*e*) átomo de helio
   (*f*) átomo de neón
   (*g*) átomo de oxígeno
   (*h*) átomo de nitrógeno

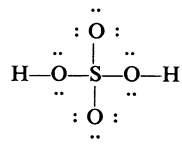
4. La carga formal sobre el átomo de una molécula puede calcularse empleando la ecuación

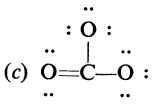
$$F = K - U - \frac{S}{2}$$

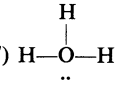
   en donde F = carga formal
   K = carga del kernel. (El kernel de un átomo es el átomo al que se le han separado sus electrones de valencia)
   U = número de electrones no compartidos
   S = igual número de electrones compartidos.

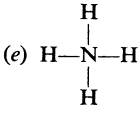
Calcule la carga formal de cada uno de los átomos de las siguientes estructuras:

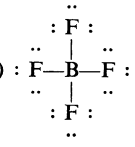
(*a*) 

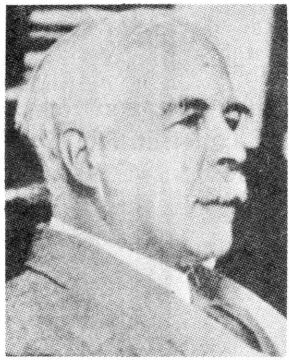
(*b*) 

(*c*) 

(*d*) 

(*e*) 

(*f*) 

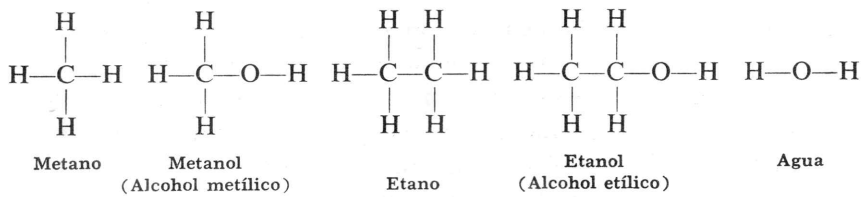


Gilbert Newton Lewis[1]

◆◆◆ 1

Alcoholes Metílico y Etílico

1. Introducción. Los dos alcoholes que estudiaremos en este capítulo figuran entre los compuestos orgánicos más simples. Por su estructura molecular se les puede considerar derivados de los hidrocarburos metano y etano, en los cuales se ha sustituido un átomo de hidrógeno por un grupo oxhidrilo, o sea que pueden derivar mediante la sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo metilo (CH_3—) o etilo (CH_3—CH_2—).



Desde hace mucho tiempo que el hombre ha conocido al alcohol etílico (etanol) como el "espíritu del vino", pero el alcohol metílico

[1] Gilbert Newton Lewis (1875-1946), químico americano, obtuvo su doctorado en Harvard, estudiando posteriormente en Leipzig y Göttingen. Fue profesor de química y director de la escuela de química de la Universidad de California desde 1912 hasta el día de su muerte. Sus contribuciones a la química teórica incluyen muchos temas importantes, de hecho, su influencia en toda la ciencia ha sido igualada por muy pocos hombres.

(metanol, alcohol de madera), fue identificado hasta el siglo pasado, cuando fue posible disponer de un aparato para condensar los vapores liberados durante la fabricación del carbón de madera.

2. Producción de alcohol etílico por fermentación. La transformación del almidón o de la sacarosa o glucosa en alcohol etílico es un proceso complejo efectuado por la acción catalítica de varias enzimas, seleccionadas de acuerdo con el material que será fermentado. Cuando el material fermentado es el almidón de granos o patatas el proceso puede representarse en forma simplificada, por las siguientes ecuaciones:

$$\underset{\text{Almidón}}{2\,(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \xrightarrow[\text{de malta}]{\text{diastasa}} \underset{\text{Maltosa}}{n\,C_{12}H_{22}O_{11}}$$

$$\underset{\text{Maltosa}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{maltosa}} \underset{\text{Glucosa}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Glucosa}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow[\text{de levadura}]{\text{Simasa}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

Bajo condiciones bien controladas la producción de alcohol etílico, como se resumió en las ecuaciones anteriores, puede conducirse con un 95% de eficiencia, a menudo se obtienen pequeñas cantidades de otros productos, incluyendo la acetona, otros alcoholes y el ácido láctico. Cambiando el organismo fermentante, y quizá, también el material que se va a fermentar (el substrato), es posible obtener muy diversos productos. En la fermentación alcohólica a la cual nos estamos refiriendo, la concentración del etanol alcanza un 12-14% y en algunos casos un poco más; el agua se separa por destilación fraccionada.

3. Destilación fraccionada de una solución de etanol y agua. Supongamos que tenemos una solución de alcohol y agua tal y como puede obtenerse por la fermentación de melazas o granos macerados, conteniendo un 10% de alcohol etílico y 90% de agua, y que deseamos concentrar el alcohol por un proceso de destilación. Una observación de las curvas de la Fig. 3 muestra que la adición de cantidades pequeñas de agua al alcohol disminuye ligeramente el punto de ebullición, y que se obtiene una solución con un punto mínimo de ebullición cuando se alcanza una composición de 95.6% de alcohol y 4.4% de agua. Una posterior dilución de la solución con agua origina una elevación del punto de ebullición de la solución. Puesto que estamos tratando el problema de cómo concentrar una solución diluida de al-

cohol, enfocaremos nuestra atención a las curvas MV_2V_1B y ML_2L_1B. Cuando se destila un líquido puro, el vapor tiene la misma composición que el líquido, pero esta afirmación no es cierta cuando se trata de una solución diluida de alcohol. El alcohol es más volátil que el agua y el vapor que sale del líquido es más rico en alcohol que el líquido. En consecuencia, el estado del sistema se representa por dos curvas, una (AMV_2V_1B) que muestra la composición del vapor y la otra (AML_2L_1B) que muestra la composición del líquido. Una línea horizontal dibujada en el diagrama que representa la temperatura constante T_1, corta a las dos curvas en los puntos L_1 y V_1. Estos puntos muestran las composiciones de las fases de líquido y vapor en condiciones de equilibrio a la temperatura de T_1; esto es, que el líquido (L_1) sobre el primer plato de la torre de destilación puede tener la

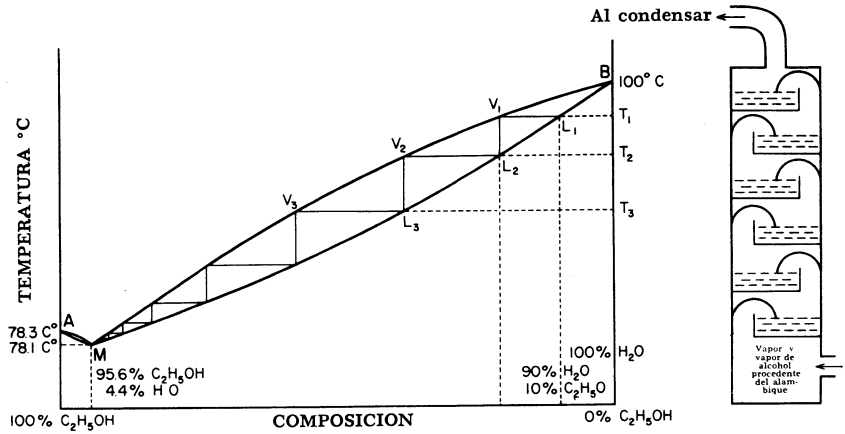
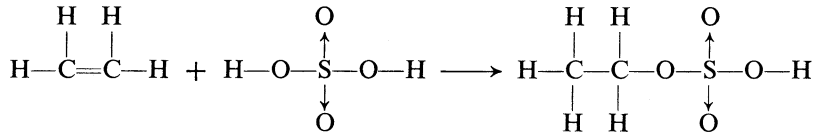


FIG. 3. Tipo de torre de plato con burbujas que actúa como columna de fraccionamiento y curvas de destilación para una solución de etanol y agua

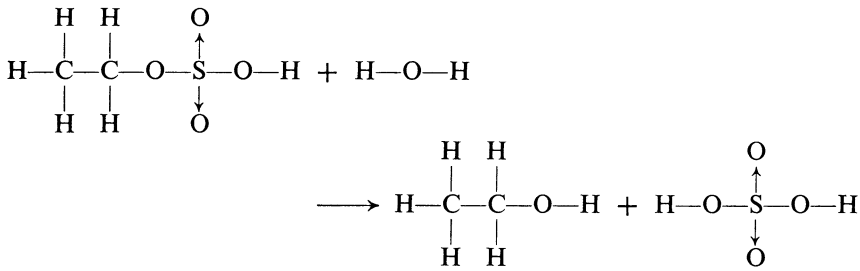
composición representada por el punto L_1 de la gráfica y el vapor arriba del líquido las composiciones representadas en la gráfica por el punto V_1. A medida que el vapor deja el primer plato y asciende en la columna, se va enriqueciendo en su contenido alcohólico, ya que el agua, debido a su mayor punto de ebullición se condensa en más cantidad que el alcohol. Por lo tanto, el líquido y el vapor del segundo plato pueden tener la composición representada en la gráfica por los puntos L_2 y V_2. En una eficiente columna de destilación fraccionada se repite muchas veces este proceso; por lo que el vapor que sale por la parte superior de la columna entrando al refrigerante, alcanza finalmente la composición representada por el punto M. En este punto las fases de líquido y vapor tienen la misma composición, siendo imposible obtener una mayor concentración del alcohol por destilación fraccionada a una presión constante. Esta solución de punto mínimo de ebullición contiene 95.6% de alcohol y 4.4 de agua. El

alcohol etílico comercial tiene una concentración aproximada al 95%, o en términos de volúmenes de espíritu (*proof spirit*) es de 190 volúmenes (*proof*).

4. Alcohol etílico a partir del etileno. Durante la refinación del petróleo se producen grandes volúmenes de sustancias gaseosas, entre las cuales el etileno es un miembro importante. La *reacción de adición* del etileno y el ácido sulfúrico produce el sulfato ácido de etilo, el cual se hidroliza con vapor. El alcohol formado se separa por destilación y el ácido sulfúrico que se recupera se recircula para hacerlo reaccionar nuevamente con más etileno.



Etileno — Sulfato ácido de etilo



5. Terminología comercial referente al alcohol etílico. El alcohol etílico del que se ha eliminado cuidadosamente el agua (100% etanol) se conoce como "alcohol absoluto". En los Estados Unidos de Norteamérica se llama *proof spirit* a una solución de alcohol etílico en agua que contiene la mitad de su volumen en alcohol absoluto. Esto representa una concentración de 42.49% de etanol en peso, o 50 partes de etanol por 53.71 partes de agua; el aparente exceso de agua se debe a que cuando se mezclan el alcohol y el agua hay una contracción de volumen. En todos los manuales para químicos pueden hallarse tablas que muestran la composición porcentual de las soluciones de alcohol y agua en diversas concentraciones sobre la base del volumen como del peso. El término alcohol "desnaturalizado" se refiere al etanol (alcohol etílico) que se ha hecho inapropiado para usarse como bebida por la adición de sabores desagradables.

6. Producción comercial de alcohol metílico. Los vapores desprendidos de la madera durante la producción de carbón de madera están

formados principalmente por vapor de agua, aunque también contienen considerables cantidades de metanol, acetona, ácido acético y algunas otras sustancias, las que puedan separarse por destilación fraccionada o por métodos químicos. Durante muchos años la única fuente de alcohol metílico fue la destilación destructiva de la madera (de aquí su nombre alcohol de madera). Desde 1923 se ha preparado el metanol por combinación catalítica y a presión del monóxido de carbono y del hidrógeno a presión, la mayor parte de las existencias de metanol se obtienen en la actualidad por síntesis.

$$C{\equiv}O + 2\,H_2 \xrightarrow[Cr_2O_3+ZnO]{200\ atm} H{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}O{-}H$$

7. Las fórmulas empíricas de los alcoholes metílico y etílico. El estudiante sabe que estas fórmulas son, CH_4O y C_2H_6O, respectivamente, pero olvidemos que conocemos esta información y mostremos cómo puede determinarse para cada uno de estos alcoholes la fórmula empírica, es decir, la relación integral más sencilla de los números de átomos de cada elemento en un compuesto a partir de datos analíticos.

7.1 *Composición centesimal.* Por combustión del etanol, se convierte el carbono presente en anhídrido carbónico y el hidrógeno en agua, lo que permita calcular los porcientos de estos dos elementos. Los porcientos de los otros elementos que pueden estar presentes en los compuestos orgánicos, pueden determinarse rápidamente por otros procedimientos sencillos. A menudo se determina el oxígeno *por diferencia*, es decir, la suma de los porcientos de elementos conocidos se sustrae de 100 y la diferencia se supone que es oxígeno.

EJEMPLO: Por combustión de 0.2000 g de etanol se obtuvieron 0.3835 g de CO_2 y 0.2350 g de H_2O. Se encontró que estaban ausentes todos los elementos menos carbono, hidrógeno y posiblemente oxígeno.

Cálculo de la composición centesimal:

$$\%\,C = \frac{\text{Peso del carbono} \times 100}{\text{Peso de la muestra}} = \frac{0.3835 \times \dfrac{12.01}{44.01} \times 100}{0.2000} = 52.33\%$$

$$\%\,H = \frac{\text{Peso del hidrógeno} \times 100}{\text{Peso de la muestra}} = \frac{0.2350 \times \dfrac{2.016}{18.016} \times 100}{0.2000} = 13.15\%$$

$\%\,O$ = Por diferencia, ya que no se pudieron encontrar otros elementos = 34.52%

Cálculo de la fórmula empírica:

$$\text{C};\ \frac{52.33}{12.01} = 4.36 \qquad \frac{4.36}{2.19} = 2$$

$$\text{H};\ \frac{13.15}{1.008} = 13.0 \qquad \frac{13.0}{2.19} = 6$$

$$\text{O};\ \frac{34.52}{16} = 2.19 \qquad \frac{2.19}{2.19} = 1$$

Por lo tanto, la fórmula del alcohol etílico es C_2H_6O o un múltiplo de ella, representado como $(C_2H_6O)_n$. Análogamente, el análisis demuestra que la fórmula del alcohol metílico es CH_4O o $(CH_4O)_n$. El valor de n se determina a partir del peso molecular.

7.2 *Determinación de peso molecular.* Se emplean dos procedimientos para obtener el peso molecular de un compuesto y éstos son el *método de la densidad de vapor* (para sustancias volátiles) y el *método de la depresión en el punto de congelación.*

(a) *Peso molecular a partir de la densidad de vapor.* En un experimento de laboratorio, 0.200 g de etanol dieron un volumen de vapor, el que corregido a las condiciones estándar de temperatura (0°C) y presión (760 mm Hg), midieron 97.5 ml. Ya que una mol gramo de un gas en condiciones estándar ocupa 22 400 ml, podemos calcular el peso molecular como sigue:

$$\frac{\text{Peso mol}}{0.200} = \frac{22\,400}{97.5} \qquad \text{Peso mol} = 46$$

(b) *El peso molecular por depresión del punto de congelación.* Se observó que una solución de 3.45 g de etanol en 50 g de agua se congelaba a −2.79°C. Esta concentración es equivalente a 69 g de etanol en 1 000 g de agua. Ya que una mol de soluto no ionizado disminuye el punto de congelación de 1 000 g de agua en 1.86°C, pudiéndose calcular el peso molecular con la siguiente proporción:

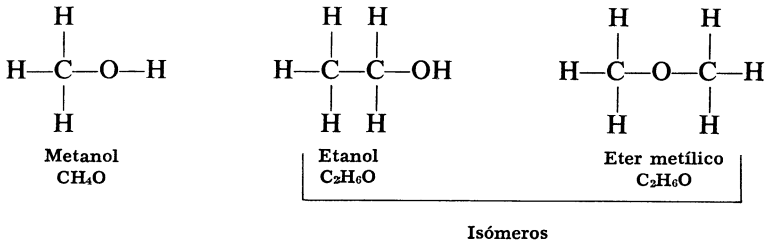
$$\frac{\text{Peso mol}}{69} = \frac{1.86}{2.79} \qquad \text{Peso mol} = 46$$

7.3 *Fórmula molecular del alcohol etílico.* En la Sec. 7.1 encontramos que la fórmula empírica del alcohol etílico es C_2H_6O, o algún múltiplo de ello $(C_2H_6O)_n$. Como el peso molecular es 46, el valor de "n" es la unidad, y la fórmula molecular es simplemente C_2H_6O. La distinción entre la fórmula simple y cualquier múltiplo de ella se obtiene tan fácilmente que es innecesario una medida precisa del peso molecular; siendo suficiente un valor aproximado.

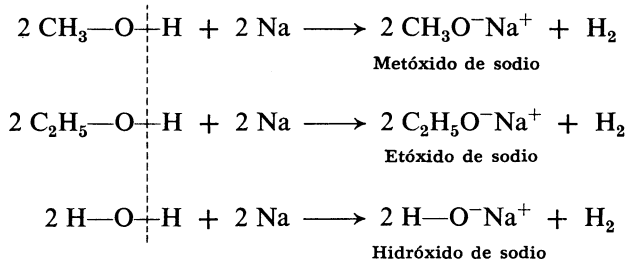
8. Fórmulas estructurales para metanol y etanol. Una molécula no es simplemente una mezcolanza de todos sus átomos, sino por lo contrario, consiste de una bien ordenada reunión de átomos arreglados de acuerdo con el número de covalencias que posee cada uno de ellos. Aunque las valencias de los elementos pueden variar un poco, las fórmulas estructurales de los compuestos orgánicos se basan sobre la observación que:

(a) El carbono tiene cuatro covalencias;
(b) El oxígeno tiene dos covalencias;
(c) El hidrógeno tiene una covalencia.

Solamente hay un arreglo estrucutral para la fórmula CH_4O que se ajusta a estos principios de valencia, pero la fórmula C_2H_6O permite dos estructuras, cada una de las cuales satisface los requisitos de la valencia. *Las sustancias como el etanol y el éter metílico, que tienen la misma fórmula molecular, pero diferentes fórmulas estructurales, son llamados isómeros* (Gr. *isos*, igual; *meros*, parte).



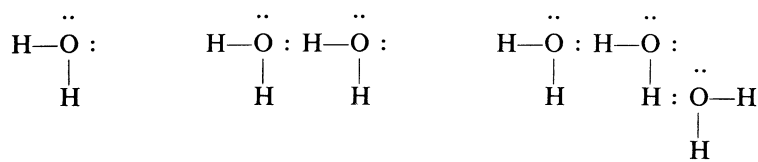
La selección entre las dos fórmulas de la verdadera representación del etanol se deriva de la observación de que el etanol, como el agua muestra la presencia de un grupo oxhidrilo. Por ejemplo, un átomo de hidrógeno, y solamente uno de los del etanol o el metanol puede ser sustituido por sodio.



El éter metílico no reacciona con el sodio; por lo que las fórmulas estructurales del éter metílico y la del etanol son las que se indicaron antes. Por lo tanto, el estudio de estos alcoholes ha servido para ejemplificar con ellos como con cualquier otro compuesto:

(a) La fórmula empírica puede obtenerse a partir de datos analíticos;
(b) La fórmula molecular se obtiene a partir de la fórmula empírica y el peso molecular del compuesto;
(c) La fórmula de una sustancia se determina a partir de su fórmula molecular y del estudio de sus propiedades químicas.

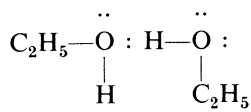
9. La asociación molecular por enlaces de hidrógeno. El estudiante recordará de sus estudios previos de la química que un átomo de flúor tiene mayor atracción por los electrones que cualquier otro elemento. En otras palabras, el flúor es el más "electronegativo" de todos los elementos. El oxígeno también es muy electronegativo, aunque menos que el flúor. Dos de estos elementos fuertemente electronegativos (usualmente representados por flúor, oxígeno y nitrógeno) pueden mantener entre ellos un átomo de hidrógeno, conduciendo así a la asociación molecular mediante los *enlaces de hidrógeno,* tal como ocurre en el ion bifluoruro o en las moléculas asociadas de agua y etanol. Como se verá en las siguientes fórmulas de moléculas asociadas del agua, un átomo de hidrógeno, conectado a un átomo de oxígeno por un enlace covalente puede ser atraído fuertemente por el oxígeno electronegativo de una molécula de agua vecina, de aquí que se requiere una considerable energía para vencer la atracción entre ellas. Esta atracción electrostática, llamada una "unión de hidrógeno" o un "puente de hidrógeno", es responsable de la asociación molecular. Si el agua se encontrara como una molécula simple H_2O, sería gaseosa a temperatura y presión ordinaria, pues ningún otro compuesto covalente de tan bajo peso molecular es un líquido, en estas condiciones. El vapor de agua es monomolecular (H_2O), pero el agua líquida consiste de moléculas asociadas que se mantienen juntas por uniones de hidrógeno. La energía del enlace de hidrógeno es aproximadamente 5 kcal por mol y esta energía en la forma de calor es necesaria para romper los enlaces de hidrógeno. En consecuencia, el calor de fusión, el punto de ebullición y el calor de vaporización del agua son extraordinariamente elevados.



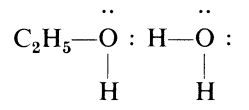
Vapor de agua (monómero)[2] | Agua líquida (dímero) | Agua líquida (trímero)

[2] Gr., *meros,* parte. De donde, *monómero,* una parte; *dímero,* dos partes; *trimero,* tres partes; *polímero,* muchas partes.

El enlace de hidrógeno explica no sólo la interasociación de las moléculas de alcohol y agua, sino también la coasociación entre las moléculas de alcohol y agua. Esta asociación explica por qué los alcoholes metílico y etílico son solubles en el agua en todas proporciones.



Etanol (dímero)



Coasociación del etanol y agua

PROPIEDADES QUIMICAS DEL METANOL Y EL ETANOL

A partir de las fórmulas de los alcoholes y la discusión de sus propiedades en la Pág. 31, hemos visto que una molécula de alcohol puede desprender hidrógeno al reaccionar con sodio, o que puede compartir uno de los pares de electrones solitarios de su átomo de oxígeno con el átomo de algún otro elemento. Este tipo de comportamiento simplemente significa que en el primer caso el alcohol está actuando como un ácido, mientras que en el segundo sirve como una base. Antes de continuar con las propiedades químicas de los alcoholes es conveniente repasar los conceptos sobre los ácidos y las bases, estudiados en los cursos de química general.

10. Repaso de los conceptos sobre ácidos y bases. Los ácidos y las bases pueden definirse en varias formas, dependiendo del punto de vista. Las tres definiciones que pueden aplicarse a los compuestos orgánicos son las propuestas por Arrhenius, Brönsted y Lewis.

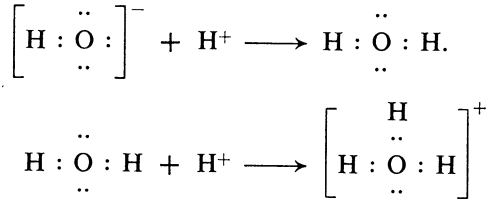
10.1 *El concepto de Arrhenius.* De acuerdo con la definición de Arrhenius[3], un ácido es una sustancia cuya disociación proporciona iones hidrógeno. En igual forma, las sustancias que proporcionan iones oxhidrilo por disociación son bases. Un ácido neutraliza a una base por la combinación de los iones hidrógeno y oxhidrilo, dando moléculas de agua no disociadas.

10.2 *El concepto de Brönsted.* En 1923 Brönsted (del Real Instituto Politécnico de Copenhague, Dinamarca) definió a un ácido como cualquier sustancia que puede perder uno o más protones, y a una base, como una sustancia que puede formar enlaces covalentes con uno o más protones. De acuerdo con la idea de Brönsted, el ácido

[3] Svante August Arrhenius (1859-1927), químico sueco, más conocido por su teoría de la disociación electrolítica. Recibió su doctorado en la Universidad de Upsala, en donde su tesis, conteniendo la teoría por la cual posteriormente se le otorgó el premio Nobel, recibió la "nota" más baja que se podía dar sin rechazarla. Durante muchos años fue profesor de química en la Universidad de Estocolmo.

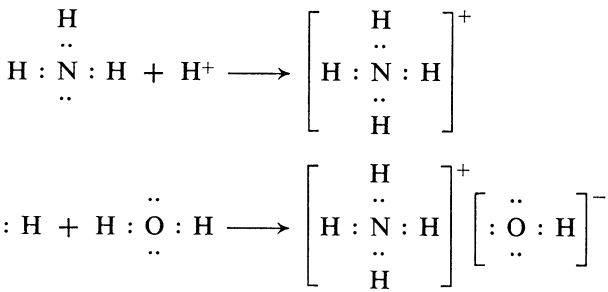
clorhídrico, el ácido sulfúrico y otros compuestos antes conocidos como ácidos, continúan considerándose como tales, pero además debe reconocerse que cualquier compuesto conteniendo hidrógeno puede perder un protón, de aquí que sea potencialmente un ácido. La fuerza de un ácido depende de su tendencia a perder protones; así el metano aunque contiene hidrógeno puede perder protones y consecuentemente, es un ácido excesivamente débil.

Por otra parte, una base no se define en términos de ningún ion en particular, tal como el ion oxhidrilo, sino que se define como la capacidad de aceptar protones formando enlaces covalentes, el ion oxhidrilo es una base, según la teoría de Brönsted, porque forma un enlace covalente con un protón.



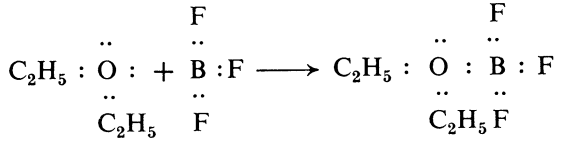
El agua también puede aceptar un protón, formando el ion hidroxonio, el cual debe considerarse como una base, aunque es una base más débil que el ion oxhidrilo.

El amoníaco, desde el punto de vista de Brönsted, es simplemente otro ejemplo de un compuesto que puede aceptar un protón para formar un enlace covalente y por lo tanto es una base. De acuerdo con el diagrama de Arrhenius, el amoníaco (NH_3) no debería considerarse como base, sino como un compuesto formador de bases, que



se une con el agua formando el hidróxido de amonio, el cual a su vez proporciona un ion oxhidrilo y este último, como lo definió Arrhenius, es el ion característico de una base. Por lo tanto, es aparente que la teoría de Brönsted es más amplia que la de Arrhenius, siendo aplicable a otros disolventes, además del agua.

10.3 *El concepto de Lewis.* El concepto de ácidos y bases propuesto por G. N. Lewis[4] se funda en el electrón en lugar del protón. En la ecuación anterior sobre la reacción entre el amoníaco y el agua, Arrhenius dijo que la solución es básica porque contiene iones oxhidrilo; Brönsted consideró que la basicidad era producida por la aceptación de protones por parte del amoníaco y Lewis atribuyó la basicidad al par de electrones no compartidos que tiene el átomo del nitrógeno, los cuales permiten al átomo de nitrógeno formar un enlace covalente con un protón. De aquí que el amoníaco sea una base por tener un par de electrones no compartidos, pudiendo actuar como un donador de electrones. El protón es un ácido porque puede aceptar electrones. La aplicación de esta idea en todo el campo de la química aporta una amplia definición de ácidos. Las bases son donadoras de electrones. Por lo que el amoníaco, el agua, el ion oxhidrilo, el ion cianuro, y otras sustancias con pares de electrones no compartidos, son bases; y sustancias como el protón, el tricloruro de aluminio, el trifluoruro de boro, etc., que puedan aceptar electrones, son ácidos.



En el fluoruro de boro, el boro es tricovalente, y el sexteto de electrones alrededor del boro puede convertirse en un octeto, aceptando electrones del átomo de oxígeno del éter dietílico. El fluoruro ácido de boro se combina en esta forma con el éter etílico básico. Estas combinaciones de los donadores de electrones con aceptores de electrones son muy comunes en la química orgánica. El concepto de Lewis sobre los ácidos y las bases se usará con mucha frecuencia en todo este texto.

10.4 *La relación de ácidos y bases con el fenómeno de oxidación y reducción.* El estudiante recordará que "la oxidación" se define en química general como una pérdida de electrones y al átomo o ion que gana los electrones se le llama "agente oxidante"; esto es, que un agente oxidante es un aceptor de electrones. Justamente hemos visto que los ácidos, de acuerdo con el concepto de Lewis, son aceptores de electrones, por lo que se deduce que los ácidos son agentes oxidantes. Los ácidos y los agentes oxidantes son aceptores de electrones. En igual forma, las bases y los agentes reductores son donadores de electrones.

[4] Véase el pie de la Pág. 25.

Después de este repaso sobre los ácidos y bases podemos continuar la discusión de las propiedades de los alcoholes metílico y etílico.

11. El metanol y el etanol como ácidos. Estos alcoholes tienen una tendencia muy pequeña de perder un protón y en consecuencia, son ácidos tan débiles que no viran el color de los indicadores comunes. Sus sales de sodio, formadas por reacción con sodio metálico, se hidrolizan fácilmente con el agua.

$$2\,CH_3—O—H + 2\,Na \longrightarrow 2\,CH_3—O^-Na^+ + H_2$$

$$2\,C_2H_5—O—H + Ca \longrightarrow (C_2H_5—O^-)_2Ca^{++} + H_2$$

$$CH_3—O^-Na^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3OH + NaOH$$

La hidrólisis de los alcolatos metálicos es reversible y una solución fuertemente concentrada de hidróxido de sodio en metanol contiene algo de metóxido de sodio.

12. El metanol y el etanol como bases. La explicación de la basicidad de cada uno de estos alcoholes se encuentra en los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno.

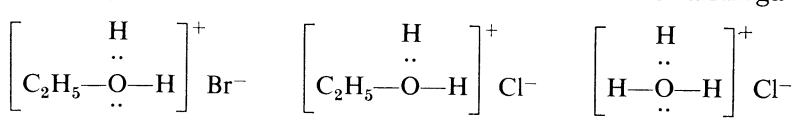
12.1 *Reacciones con ácidos halogenhídricos.* Cuando se calientan los alcoholes con ácido bromhídrico u otros ácidos halogenhídricos (HX, en donde X = halógeno), los alcoholes producen haluros de metilo o etilo.

$$CH_3OH + HBr \longrightarrow H_2O + CH_3Br\ (\text{bromuro de metilo})$$

$$C_2H_5OH + HI \longrightarrow H_2O + C_2H_5I\ (\text{yoduro de etilo})$$

$$C_2H_5OH + HX \longrightarrow H_2O + C_2H_5X\ (\text{haluro de etilo})$$

Es posible visualizar el *mecanismo* de la reacción, esto es, sobre las diversas etapas de la reacción que intervienen para convertir los materiales originales a los productos finales, si se burbujea bromuro de hidrógeno gaseoso dentro de alcohol etílico de $-50°C$ a $-60°C$. A esta temperatura se forma una sal cristalina que funde a $-28°C$ y tiene la composición de $C_2H_5OH \cdot HBr$. Su estructura es[5] análoga a la



Bromuro de etilhidronio

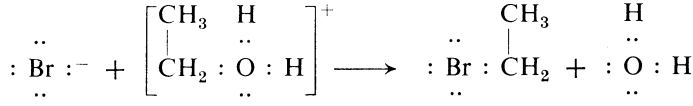
Cloruro de etilhidronio

Cloruro de hidronio

Las sales de hidronio, también llamadas sales de oxonio

[5] Se han preparado sales minerales a partir de otros alcoholes y otros ácidos; por ejemplo, $CH_3OH \cdot HBr$, p.f. $-12°C$; $CH_3OH \cdot HCl$, p.f. $-65°C$.

del cloruro de hidronio, el cual se encuentra en las soluciones ordinarias del ácido clorhídrico. En la formación de una de las sales de hidronio, el átomo de oxígeno de la molécula del alcohol actúa como un centro básico en el sentido de Brönsted porque acepta un protón, o en términos del concepto de Lewis, porque comparte uno de sus pares de electrones solitarios con el protón y es, por lo tanto, un donador de electrones. La adquisición de un protón por el átomo de oxígeno debilita la unión entre el oxígeno y el carbono, pues el oxígeno normalmente tiene dos pares de electrones no compartidos. El enlace carbono-oxígeno está además debilitado por la atracción del grupo etilo por el ion de bromuro negativo, y la segunda etapa de la reacción puede expresarse de la siguiente manera:



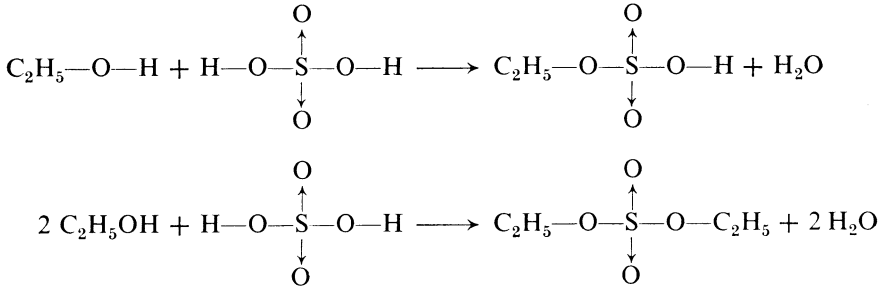
Ion etilhidronio

La presencia del ácido sulfúrico favorece la reacción y en un método usual de laboratorio para efectuar esta reacción se toma en cuenta la conveniencia de preparar una solución de ácidos sulfúrico y bromhídrico burbujeando bióxido de azufre gaseoso dentro de una mezcla de bromo y agua.

$$SO_2 + 2\,H_2O + Br_2 \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,HBr$$

$$C_2H_5OH + HBr \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5Br + H_2O$$

12.2 *Reacción con ácido sulfúrico.* El alcohol etílico y el ácido sulfúrico reaccionan formando el sulfato ácido de etilo (un líquido aceitoso inodoro también conocido como ácido etilsulfúrico) o sulfato de dietilo, dependiendo de la proporción de los reactivos y de la temperatura empleada. El alcohol metílico se comporta en una forma semejante.



Sulfato de dietilo

12.3 *Reacción con triyoduro de fósforo.* El alcohol etílico reacciona con el triyoduro de fósforo dando yoduro de etilo y ácido fosforoso. El triyoduro de fósforo se prepara usualmente por la combinación directa de sus elementos.

$$2\,P + 3\,I_2 \longrightarrow 2\,PI_3$$

$$3\,C_2H_5{-}O{-}H + PI_3 \longrightarrow \underset{\text{Yoduro de etilo, p.eb. 72°C}}{3\,C_2H_5I} + H_3PO_3$$

Por un proceso semejante el alcohol metílico da yoduro de metilo p.eb. 44°C.

12.4 *Reacción con cloruro de tionilo.* El cloruro de tionilo convierte los compuestos oxhidrilados en los correspondientes cloruros con desprendimiento de cloruro de hidrógeno y bióxido de azufre.

$$\underset{\text{Cloruro de tionilo}}{C_2H_5OH + SOCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Cloruro de etilo}}{C_2H_5Cl} + HCl + SO_2$$

13. Deshidratación. Por eliminación de una molécula de agua haciendo reaccionar dos moléculas de alcohol etílico, calentando el alcohol con ácido sulfúrico a 145°C, se obtiene éter etílico en una

$$C_2H_5{-}O{-}H + H{-}O{-}SO_3H \longrightarrow C_2H_5{-}O{-}SO_3H + H_2O$$

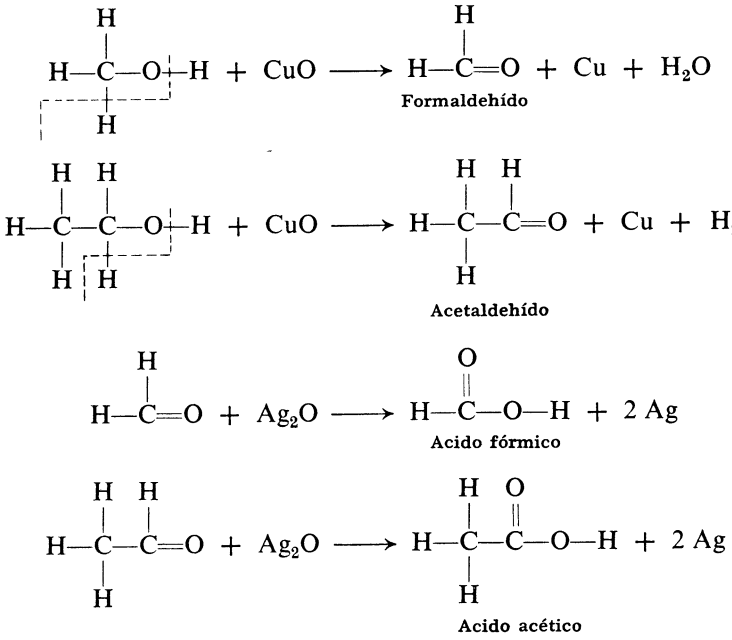
$$C_2H_5{-}O{-}SO_3H + H{-}O{-}C_2H_5 \longrightarrow \underset{\text{Eter etílico}}{C_2H_5{-}O{-}C_2H_5} + H_2SO_4$$

reacción en dos pasos. A temperaturas más elevadas (180-190°) y con una proporción más pequeña de alcohol se obtiene el etileno, un hidrocarbono insaturado.

$$C_2H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{+H_2SO_4} C_2H_5{-}O{-}SO_3H \xrightarrow[180°]{-H_2SO_4} \underset{\text{Etileno}}{H{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}H}$$

Por la primera de estas reacciones de deshidratación el alcohol metílico da el éter metílico, CH_3OCH_3. Siendo evidente que no se puede obtener ningún análogo del etileno por deshidratación del metanol.

14. Oxidación del metanol y etanol. La oxidación de estos alcoholes produce primero aldehídos y luego ácidos. Como oxidante se puede utilizar el óxido de cobre caliente u otros agentes oxidantes (véase la Pág. 179).



Los aldehídos, de los que el formaldehído y acetaldehído son ejemplos comunes, se caracterizan por un fuerte poder reductor en soluciones alcalinas. Reducen rápidamente una solución amoniacal de nitrato de plata (reactivo de Tollens) hasta plata metálica, este proceso es conocido como *la prueba del espejo de plata.* Al preparar el reactivo de Tollens, la adición de hidróxido de amonio a una solución de nitrato de plata da un precipitado de óxido de plata, el cual se disuelve con un exceso de amoníaco. Por eso es conveniente considerar a este reactivo como equivalente a una solución de óxido de plata.

15. Conclusión. Este capítulo inicial sobre los alcoholes metílico y etílico tiene el propósito de introducir al estudiante no tan sólo a los alcoholes, sino también con varias sustancias relacionadas con ellos, incluyendo los hidrocarburos saturados e insaturados, los éteres, los aldehídos y los ácidos. De ahora en adelante procederemos a un estudio sistemático de los compuestos del carbono, empezando con algunas clases de hidrocarburos.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. **Complete cada una de las siguientes ecuaciones**

(*a*) $CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow$ (*b*) $2\,C_2H_5OH + 2\,Na \longrightarrow$

(*c*) $CH_3OH + HBr \xrightarrow{\text{calor}}$ (*d*) $CO + 2\,H_2 \xrightarrow{Cr_2O_3+ZnO}$

(*e*) $2\,C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow$ (*f*) $3\,C_2H_5OH + PI_3 \longrightarrow$

(*g*) $C_2H_5OH \xrightarrow[180\text{–}190^\circ]{H_2SO_4}$

2. Defina los ácidos y bases de acuerdo con el concepto de Brönsted y de acuerdo con el concepto de Lewis. Escriba las fórmulas estructurales (incluyendo todos los electrones de valencia) para cinco ácidos de Brönsted y cinco bases de Brönsted (también bases de Lewis). Haga lo mismo con tres ácidos de Lewis.

3. Defina cada uno de los siguientes términos:

(*a*) fórmula empírica (*b*) fórmula molecular
(*c*) isómeros (*d*) enlace de hidrógeno

4. De acuerdo con la terminología del concepto de Brönsted de ácidos y bases, el ion hidronio es el ácido conjugado del agua, y el agua es el ácido conjugado del ion oxhidrilo. Alternadamente el agua es la base conjugada del ion hidronio, y el ion oxhidrilo es la base conjugada del agua. También se dice que el agua es anfotérica porque puede ganar o perder un protón, dependiendo del medio que la rodea.

(*a*) Escriba las fórmulas estructurales para cada una de las siguientes bases de Brönsted:

CH_3O^-, Cl^-, CH_3OH, CN^-, HCO_3^-, NH_2^-, $SO_4^=$

(*b*) Escriba las fórmulas estructurales para las bases conjugadas de cada uno de los siguientes ácidos de Brönsted:

H_2SO_4, HNO_3, $CH_3CH_2OH_2^+$, CH_3CH_2OH, NH_4^+

(*c*) Escriba las fórmulas estructurales para cuatro compuestos anfotéricos.

5. Complete cada una de las siguientes reacciones, las cuales consisten de la adición de un ácido de Lewis a una base de Lewis:

(*a*) $C_2H_5OC_2H_5 + BF_3 \longrightarrow$ (*b*) $CH_3OH + H^+ \longrightarrow$

(*c*) $Cl^- + AlCl_3 \longrightarrow$

6. Si la vaporización de 1.37 g de un compuesto da 420 ml de vapor a 99°C y 740 mm de presión, ¿cuál es el peso molecular del compuesto?

7. Calcule la composición centesimal del C_2H_6O, $C_3H_8O_3$, $C_4H_{10}O$, C_8H_9ON.

8. El análisis de cierto líquido indica que contiene C, 92.3% y H, 7.7%. La vaporización de 0.2 g del líquido a 99° y 740 mm de presión da 80.5 ml de vapor. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

Charles Adolph Wurtz[1]

◆◆◆ 2

Alcanos

1. Tipos de hidrocarburos. Aunque algunos elementos forman sólo uno o un insignificante número de hidruros, otros elementos forman muchos compuestos. El cloro, por ejemplo, sólo forma un compuesto con el hidrógeno; el oxígeno produce dos, el agua y el peróxido de hidrógeno; mientras que el carbono, por muy sorprendente que parezca se une con el hidrógeno para formar más de dos mil compuestos conocidos (hidrocarburos), siendo posible la existencia de muchos miles de millones de hidrocarburos. La enorme cantidad de compuestos del carbono e hidrógeno se explica por la formación de covalencias entre dos átomos de carbono, así como entre los átomos de carbono e hidrógeno. Los átomos de carbono pueden utilizar parte de los electrones de valencia para formar enlaces covalentes con los átomos de carbono vecinos y emplear los restantes para formar enlaces covalentes con los átomos de hidrógeno. De esta manera pueden obtenerse muchísimos compuestos usando sólo dos elementos: carbono e hidrógeno.

El número de hidrocarburos es tan grande que se hace necesario hallar algún medio para clasificarlos dentro de grupos más pequeños y facilitar su estudio. La estructura de las moléculas de los hidrocarburos suministra una base para tal división. En algunos hidrocarbu-

[1] Charles Adolph Wurtz, químico francés (1817-1884), trabajó en varios campos de la química orgánica, pero es más conocido por su proceso de preparación de hidrocarburos saturados.

tos los átomos de carbono se encuentran unidos formando cadenas (concatenación L. *catena*, cadena), mientras en otros están distribuidos formando anillos (ciclos). Una subdivisión adicional, particularmente aplicada a los compuestos de cadena abierta, se basa en la observación de que ciertos hidrocarburos son capaces de combinarse con un número adicional de átomos de hidrógeno, estos hidrocarburos se denominan "no-saturados". Otros hidrocarburos no se unen con más átomos de hidrógeno y, en consecuencia, se designan como "saturados". La siguiente clasificación muestra los principales tipos de hidrocarburos en el orden en el que los estudiaremos.

A. Atomos de carbono en cadenas (hidrocarburos alifáticos)

1. Saturados

   Los alcanos. Formula general, C_nH_{2n+2}. Caracterizados por las uniones sencillas covalentes entre dos átomos de carbono estudiados en este capítulo.

2. No-saturados

   (a) Los alquenos. Fórmula general, C_nH_{2n}. Caracterizados por un doble enlace covalente entre dos átomos de carbono. Véase el Cap. 3.

   (b) Los alquinos. Fórmula general, $C_n H_{2n-2}$. Caracterizados por un triple enlace covalente entre dos átomos de carbono. Véase el Cap. 3.

B. Atomos de carbono en anillos

1. Hidrocarburos aromáticos, Cap. 4.
2. Hidrocarburos polinucleares, Caps. 6 y 20.
3. Hidrocarburos alicíclicos, Cap. 20.

2. Caracteres generales de los alcanos. Los alcanos o hidrocarburos parafínicos comprenden una larga serie de sustancias íntimamente relacionadas que se hallan presentes en el gas natural y en el petróleo. El metano, CH_4, el primer miembro de la serie, se forma por la fermentación de la materia vegetal en el fondo de las lagunas en donde no hay provisión de aire (condiciones anaeróbicas) y se le conoce como "gas de los pantanos".

El nombre general "alcano" les ha sido asignado recientemente a estos hidrocarburos, debido a sus relaciones con los alcoholes.[2] Antiguamente se les llamó "parafinas" a causa de su poca reactividad química (L. *parum*, poco; *affinis*, afinidad). Este grupo de hidrocar-

[2] **Ya veremos que los alcoholes tienen la fórmula general $C_nH_{2n+2}O$. La pérdida del átomo de oxígeno deja C_nH_{2n+2}, que es la fórmula general de los alcanos. En la palabra "alcohol" se ha cambiado la terminación "ohol" por la terminación genérica "ano".**

buros tiene la fórmula general C_nH_{2n+2}, las fórmulas moleculares de algunos de los primeros miembros de esta familia se presentan en la siguiente lista:

Si $n = 1$, entonces $C_nH_{2n+2} = CH_4$, metano.
Si $n = 2$, entonces $C_nH_{2n+2} = C_2H_6$, etano.
Si $n = 3$, entonces $C_nH_{2n+2} = C_3H_8$, propano.
Si $n = 4$, entonces $C_nH_{2n+2} = C_4H_{10}$, butano.
Si $n = 5$, entonces $C_nH_{2n+2} = C_5H_{12}$, pentano.

La serie continúa con el hexano, heptano, octano, y así sucesivamente, como se muestra en la Tabla 4, Pág. 58. El límite superior de n no se ha determinado, pero se sabe que por lo menos llega a 94, pues se han preparado hidrocarburos de fórmula $C_{94}H_{190}$.

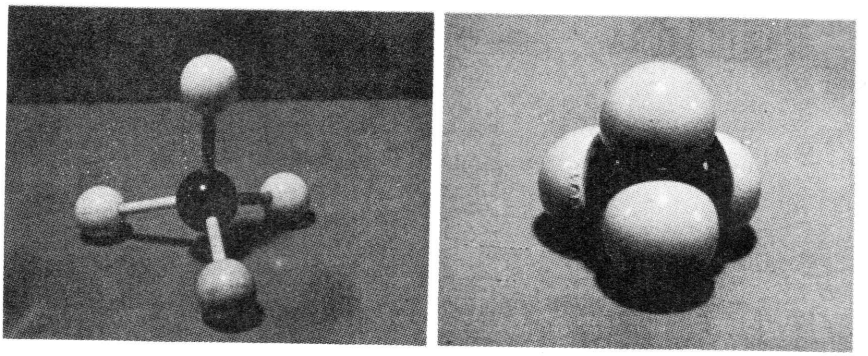
3. Series homólogas. La observación de las fórmulas del metano, etano, propano, etc., revela que la fórmula de uno de estos hidrocarburos difiere de la del que le precede o antecede en un átomo de carbono y dos átomos de hidrógeno. Por ejemplo, la substracción de la fórmula C_3H_8 de la C_4H_{10} da una diferencia de CH_2. La misma diferencia existe entre dos miembros cualesquiera de la serie. Esta serie de compuestos se conoce como una serie "homóloga".[3] Cualquier término de la serie es un "homólogo" de los otros.

Los homólogos tienen propiedades químicas muy parecidas y esto simplifica la tarea de familiarizarse con el gran número de compuestos orgánicos que se conocen, por el hecho de que sólo se necesita estudiar unos pocos miembros representativos de una serie homóloga para llegar a conocer las propiedades de todos los compuestos de la familia. Se puede estar razonablemente seguro de que otros miembros de la serie, incluso aquellos que todavía no han sido preparados, tendrán propiedades químicas muy parecidas a las de los compuestos típicos que han sido estudiados. El principio de la homología, por lo tanto, tiene una importancia especial en el estudio de la química orgánica, ya que da unidad a un tema cuyo conocimiento de otra forma, recargaría penosamente la memoria.

FORMULAS ESTRUCTURALES Y NOMENCLATURA

4. Arreglo de los átomos en el metano y etano. El metano CH_4 es el compuesto más sencillo de la familia de los alcanos o parafinas. Todas sus propiedades conocidas concuerdan con la fórmula representada por las fotografías de los modelos de la molécula que se ven

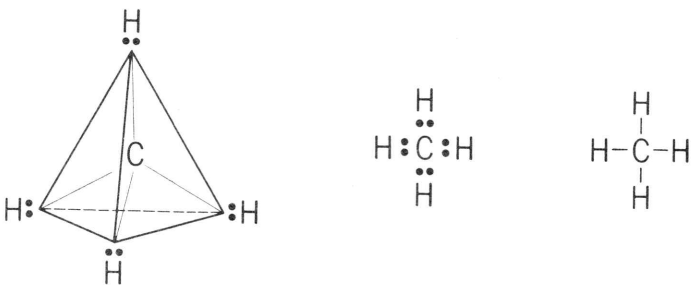
[3] Homólogo, Gr. *homos*, el mismo, y *legein*, hablar; es decir, estar de acuerdo o tener propiedades similares.



(A) (B)

FIG. 4. Arreglo de los átomos en la molécula de metano

en la Fig. 4. El modelo (A) construido con "esferas y clavijas" muestra el átomo de carbono en el centro de la molécula y a los cuatro átomos de hidrógeno distribuidos a su alrededor, equidistantes de él y también equidistantes entre sí. El modelo de Fisher-Hirschfelder (B) representa el mismo tipo general de estructura molecular y tiene la ventaja de representar también los diámetros atómicos y las distancias interatómicas en su verdadera proporción.

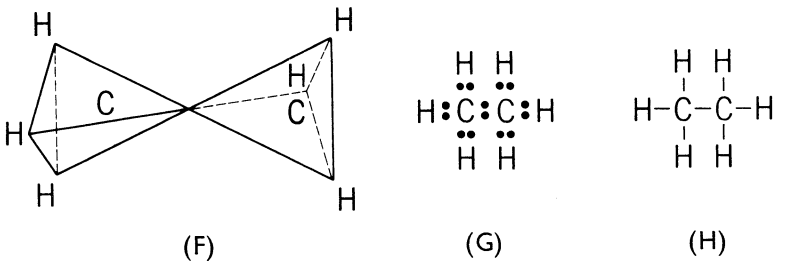


(C) (D) (E)

FIG. 5. Representaciones de la molécula de metano

Los segmentos que unen los átomos de hidrógeno del modelo A forman un tetraedro[4] regular (C) el cual, en las fotografías ilustra la simetría tridimensional de la molécula (Fig. 5). La proyección de la fórmula tetraédrica sobre un plano da una fórmula bidimensional

[4] Tetraedro, Gr. *tetra*, cuatro; *hedra*, base. En tanto que un tetraedro es regular, cualquiera de las cuatro fases triangulares equiláteras puede ser la base del tetraedro, y cualquier cuarto vértice, el ápice, sin cambiar las dimensiones de la figura.



(F) (G) (H)

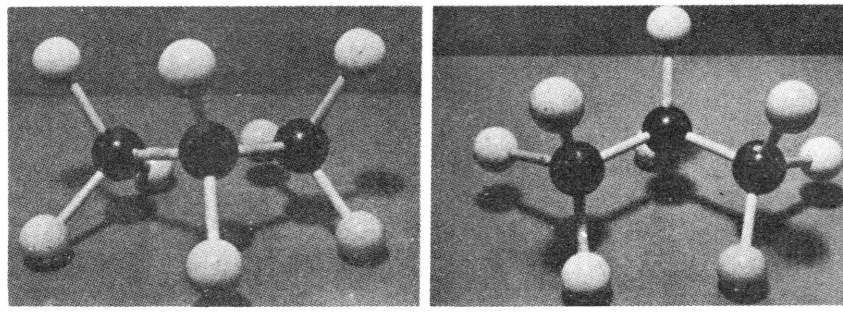
FIG. 6. Estructura de la molécula del etano

que puede representarse por cualquiera de las fórmulas D o E. Cada átomo de hidrógeno está unido al carbono por un par de electrones comunes a los dos átomos, y el enlace covalente se representa por dos puntos o por un guión. Todas estas representaciones del metano son equivalentes. La fórmula E es la que se emplea con más frecuencia, porque puede escribirse con más rapidez.

La distribución de los átomos del etano, C_2H_6, el segundo miembro de la familia de los alcanos, puede ser representada por cualquiera de las fórmulas equivalentes presentadas en la Fig. 6. El etano contiene dos átomos de carbono que ocupan el centro de dos tetraedros que se encuentran unidos por uno de sus vértices. La fórmula gráfica H es la más conveniente para mostrar la estructura de la molécula del etano.

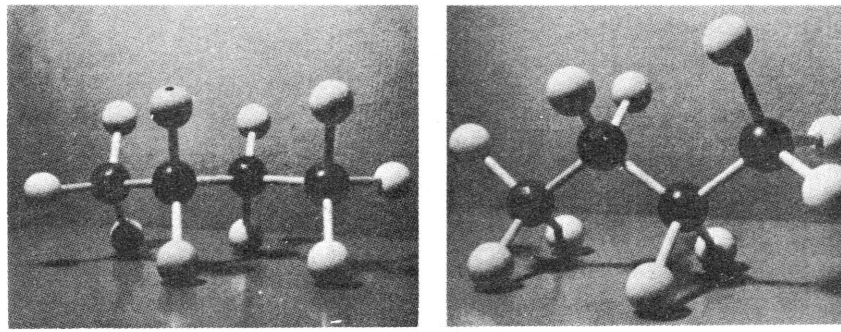
5. Fórmulas del propano y butano. Las reproducciones fotográficas, I y J (Fig. 7) de un modelo de la molécula del propano revelan que los átomos de carbono se encuentran situados en una línea recta o en una línea en zigzag, dependiendo del ángulo de observación. Ambas fotografías del mismo modelo están examinadas desde diferentes ángulos y, por supuesto, representan la misma sustancia, el propano.

La molécula del butano puede presentar varias disposiciones, ya que el enlace sencillo entre dos átomos de carbono permite la rotación de los átomos dentro de la molécula. Las fotografías K, L y M (Fig. 8) representan el mismo compuesto, el butano. Puede verse que, en todos los casos, cada uno de los dos átomos de carbono terminales está unido a tres átomos de hidrógeno, mientras que cada uno de los dos átomos de carbono centrales se halla unido a dos átomos de hidrógeno. En otras palabras, el "orden de las uniones" en todas estas representaciones del butano es idéntico y puede representarse de una manera más conveniente por la fórmula gráfica N. Se acostumbra representar a los átomos de carbono en una línea recta, pero debe tomarse en cuenta que pueden tener cualquier forma que no altere el orden de las uniones. Como puede anticiparse, algunas

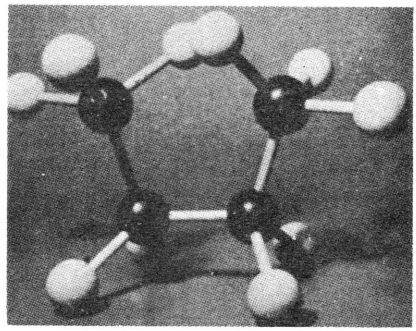


(I) (J)

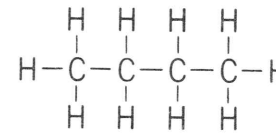
FIG. 7. Un modelo de la molécula del propano



(K) (L)



(M)

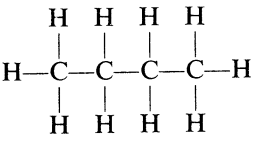


(N)

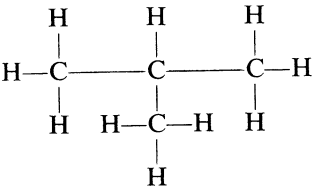
FIG. 8. Conformaciones de la molécula del butano

conformaciones de la molécula son más estables que otras; este tópico se discute en el Cap. 12.

6. Isomería de los alcanos. En el momento en que el número de átomos de carbono e hidrógeno de los alcanos se hace mayor que los que posee la fórmula C_3H_8 del propano, surge la posibilidad de que haya dos o más disposiciones diferentes de los átomos en la molécula. El primer caso en que se comprueban tales diferencias en la posición relativa de los átomos se encuentra en los butanos.



n-Butano

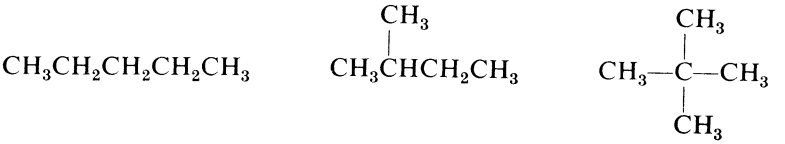


Isobutano

Los cuatro átomos de carbono pueden estar unidos formando una cadena continua o pueden adoptar una forma T. Se conocen sustancias que corresponden a estas dos fórmulas y a dichas sustancias se les han asignado los nombres de "butano normal" (*"n-butano"*) e "isobutano" respectivamente. Ambos compuestos son gases a las temperaturas y presiones ordinarias, aunque pueden licuarse por enfriamiento. A la presión atmosférica el *n*-butano licuado hierve a $-0.55°$, mientras que el isobutano hierve a $-10°$. Estos dos hidrocarburos difieren en otras propiedades físicas y químicas. Siendo, en realidad, sustancias diferentes a pesar de tener la misma fórmula molecular, C_4H_{10}. Su existencia independiente se explica porque tienen diferentes *fórmulas estructurales*. Estas sustancias que tienen la misma fórmula molecular pero diferentes fórmulas estructurales se conocen como "isómeros" (Gr. *isos*, igual; *meros*, parte). Cada uno de los butanos es un isómero del otro.

Ya que el uso de fórmulas estructurales como las que se emplearon antes para representar el *n*-butano y el isobutano se vuelven muy complicadas con las moléculas grandes, se usarán siempre que sea posible fórmulas condensadas en el resto de este libro. En las fórmulas condensadas cada carbono junto con los hidrógenos que lleva se tratan como una unidad, omitiéndose usualmente la representación de sus enlaces; sin embargo, cuando sea necesario se pondrán los enlaces para aumentar la claridad de una fórmula. A continuación se representan las fórmulas condensadas del *n*-butano, isobutano, y los tres pentanos:

n-Butano Isobutano

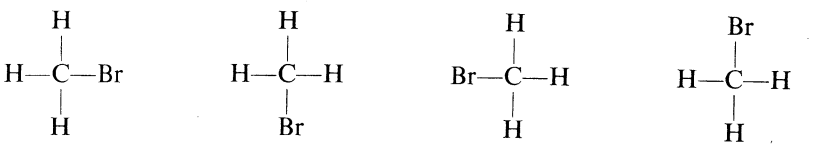


n-Pentano (p.eb. 36.2°) Isopentano (p.eb. 28.0°) Neopentano (p.eb. 9.5°)

El isopentano y el *n*-pentano se sintetizaron en 1861, asignándose el prefijo "normal" al pentano de mayor punto de ebullición y el prefijo "iso" al de menor punto de ebullición. Cuando se descubrió el tercer isómero en 1865, se le llamó "neopentano" (Gr. *neos*, nuevo). En la nomenclatura química el término "neo" ha quedado asociado a una forma estructural en la que un átomo de carbono se encuentra unido a otros cuatro átomos de carbono como en el neopentano.

7. Isomería de los derivados halogenados de los alcanos. Como los derivados halogenados de los hidrocarburos son sustancias importantes, es necesario considerar ahora sus fórmulas estructurales.

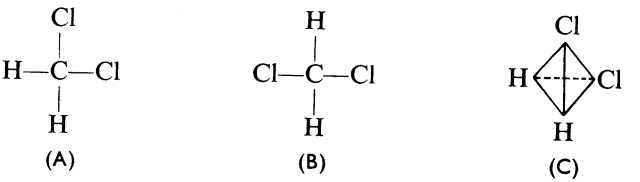
7.1 *Derivados del metano.* El bromuro de metilo puede prepararse por la acción del bromo sobre el metano. De aquí surge la pregunta de si se obtendrá el mismo bromuro de metilo al reemplazar cualquiera de los cuarto átomos de hidrógeno del metano. Si la molécula de metano ocupa los vértices de un tetraedro regular como se representa en la Pág. 44, los cuatro átomos de hidrógeno serán equivalentes y sólo será posible obtener una clase de bromuro de metilo. Los resultados de todas las investigaciones realizadas sobre la estructura del metano y de sus derivados demuestran en forma concluyente que todos los átomos de hidrógeno del metano son en realidad equivalentes y que sólo existe un producto monosustituido del metano. Las siguientes fórmulas del bromuro de metilo, las cuales indican la sustitución sucesiva de cada uno de los cuatro átomos de hidrógeno del metano, son idénticas. En otras palabras, no hay isómeros del bromuro de metilo.



Bromuro de metilo (todas idénticas)

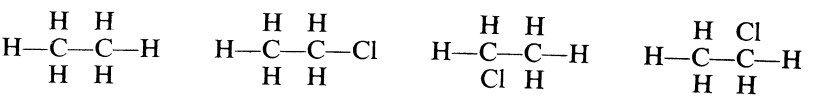
El diclorometano o cloruro de metileno, CH_2Cl_2, es un líquido de bajo punto de ebullición que a veces se utiliza en refrigeración. Está relacionado con el metano, pues se obtiene sustituyendo dos átomos de hidrógeno de la molécula del metano por dos de cloro, de manera que surge la posibilidad de que existe isomería en tal compuesto. La fórmula A muestra a los dos átomos de cloro unidos al carbono en ángulo recto, mientras que la fórmula B indica que están situados en lados opuestos del átomo de carbono.

Un vistazo a la fórmula tetraédrica (C) revela que las fórmulas A y B son simples proyecciones de esta fórmula tetraédrica sobre diferentes planos.



El diclorometano ha sido preparado por diversos procesos sintéticos y todos ellos dan lugar al mismo compuesto. Por lo que hay certeza absoluta de que sólo puede existir uno de tales compuestos. De la misma manera, sólo existe una clase de triclorometano, el cloroformo, $CHCl_3$, y una de tetracloruro de carbono, CCl_4.

7.2 *Derivados del etano.* El cloruro de etilo, C_2H_5Cl, empleado como anestésico en hospitales, es un compuesto conocido que puede escogerse como un ejemplo de los derivados halogenados del etano. Puede preparase por varios procedimientos, todos los cuales dan resultados idénticos.

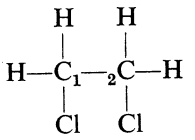


Etano

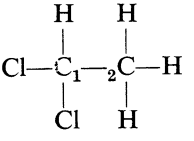
Cloruro de etilo (todas las fórmulas son equivalentes)

La fórmula del etano es simétrica y la sustitución de cualquiera de los seis hidrógenos por el cloro origina el mismo cloruro de etilo. Además, podrá apreciarse que el "orden de enlace" de los átomos en la molécula de cloruro de etilo es el mismo en las tres fórmulas precedentes. En cada caso, un carbono que está unido a tres hidrógenos está unido por un enlace sencillo a un átomo de carbono que, a su vez, posee dos hidrógenos y un átomo de cloro.

Sin embargo, los productos de disustitución del etano se conocen en dos formas isómeras: un compuesto simétrico con un punto de ebullición a 83.5° y una sustancia de estructura molecular asimétrica que hierve a 59.9°.

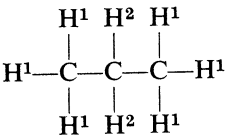


Dicloroetano simétrico
(1,2-dicloroetano)[5]

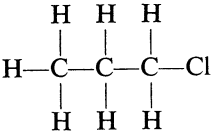


Dicloroetano asimétrico
(1,1-dicloroetano)[5]

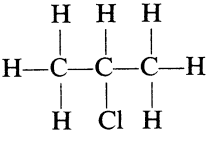
7.3 *Derivados del propano.* Ya hemos visto que los cuatro átomos de hidrógeno del metano y los seis hidrógenos del etano están dispuestos simétricamente en la molécula, y la sustitución de cualquiera de ellos da lugar al mismo producto monosustituido de esos hidrocarburos. En cambio, en el propano los ocho hidrógenos de la molécula no son equivalentes, sino que se diferencian en dos clases.



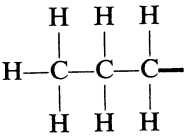
Propano



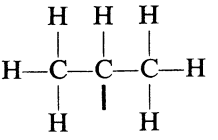
Cloruro de *n*-propilo
p.eb. 47°



Cloruro de isopropilo
p.eb. 36°



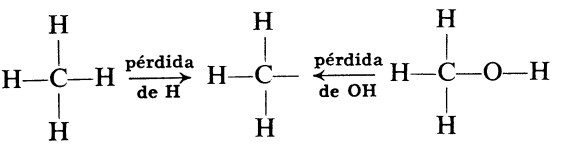
Grupo *n*-propilo



Grupo isopropilo

Los átomos de hidrógeno del propano unidos a los átomos de carbono terminales y designados por el número 1 son equivalentes entre sí, pero sus posiciones en la molécula son diferentes a las de los hidrógenos unidos al átomo de carbono central y designados por el número 2. La consideración de estas fórmulas demuestra que son posibles dos derivados monoclorados del propano, los cuales son sustancias bien conocidas.

8. Radicales orgánicos. Algunos de los grupos de átomos que con más frecuencia se encuentran en el estudio de la química orgánica contienen carbono e hidrógeno y pueden considerarse formados por la pérdida hipotética de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo



[5] Véase la nomenclatura de la U.I.Q.P.A. de Ginebra, Pág. 53.

o del grupo oxhidrilo de un alcohol. El metilo, etilo y otros grupos análogos de átomos se conocen como radicales de "alquilo". Los primeros ocho grupos de alquilo, cuya estructura se muestra en la Tabla 2, aparecen repetidamente en los compuestos orgánicos.

TABLA 2. RADICALES ORGANICOS

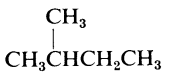
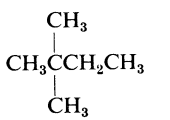
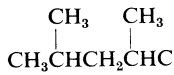
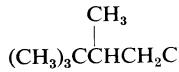
Alcano	Radical de alquilo	Cloruro de alquilo
CH_4 metano	CH_3— metilo	CH_3Cl cloruro de metilo
CH_3CH_3 etano	CH_3CH_2— etilo	CH_3CH_2Cl cloruro de etilo
$CH_3CH_2CH_3$ propano	$CH_3CH_2CH_2$— *n*-propilo	$CH_3CH_2CH_2Cl$ cloruro de *n*-propilo
	CH_3CHCH_3 isopropilo	$CH_3CHClCH_3$ cloruro de isopropilo
$CH_3CH_2CH_2CH_3$ *n*-butano	$CH_3CH_2CH_2CH_2$— *n*-butilo	$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ cloruro de *n*-butilo
	$CH_3CHCH_2CH_3$ *sec*-butilo (*sec* = secundario)	$CH_3CHClCH_2CH_3$ cloruro de *sec*-butilo
CH_3CHCH_3 isobutano	$CH_3C(CH_3)_2$— *ter*-butilo (*ter* = terciario)	$CH_3CCl(CH_3)_2$ cloruro de *ter*-butilo
	CH_3CHCH_2— isobutilo	$CH_3CHClCH_2Cl$ cloruro de isobutilo

9. Nomenclatura. Los nombres de los hidrocarburos saturados conteniendo de uno a cinco átomos de carbono nos resultan ya familiares por nuestro previo estudio. Los miembros superiores de la serie de los alcanos pueden designarse de acuerdo al número de átomos de carbono de la molécula, solamente si los átomos de carbono se encuentran unidos formando una cadena continua (la forma "nor-

mal"). De esta manera tenemos un *n*-hexano, un *n*-heptano, etc. Los hidrocarburos de cadena ramificada que contienen seis o más átomos de carbono tienen tantas modificaciones isómeras que no pueden caracterizarse por los prefijos "neo", "terciario", etc., y por consiguiente son designados de acuerdo con la nomenclatura del "sistema derivado" o del "sistema U.I.Q.P.A." Los nombres de todos los miembros de la familia de los alcanos tienen la terminación "ano".

9.1 *Sistema derivado de nomenclatura.* Según el sistema derivado de nomenclatura, se designa a una sustancia como si fuera un derivado del primer miembro de la serie de compuestos a la que pertenece; en este caso, el metano. Como átomo de carbono de la molécula del metano se selecciona al átomo de carbono más sustituido y el hidrocarburo se designa enunciando los radicales que se encuentran unidos a este átomo de carbono, siguiendo el orden de su longitud.

TABLA 3. NOMENCLATURA DE HIDROCARBUROS

Fórmula	Nombre derivado	Nombre U.I.Q.P.A.
	Dimetiletilmetano	2-Metilbutano
	Trimetiletilmetano	2,2-dimetilbutano
	Dimetilisobutilmetano	2,4-dimetilpentano
	Trimetil-*sec*-butilmetano	2,2,3-trimetilpentano

Por ejemplo, el neopentano puede considerarse como un derivado del metano por sustitución de los cuatro átomos de hidrógeno por radicales metilo y en consecuencia puede llamarse "tetrametilmetano", igualmente el isobutano puede ser llamado "trimetilmetano". Debe notarse que un nombre derivado siempre es una palabra, y no se usan comas o rayas para separar los radicales a menos que estos radicales requieran esta puntuación. La Tabla 3 proporciona otros ejemplos del uso de este tipo de nomenclatura.

El sistema derivado es útil en tanto que los radicales unidos al átomo de carbono central puedan ser designados con facilidad; es de-

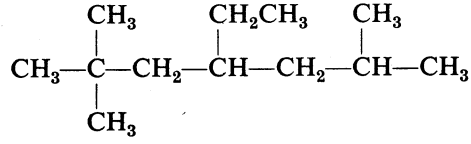
cir, mientras no tienen más de cuatro átomos de carbono. Para designar a las sustancias con mayor número de carbonos es necesario utilizar el sistema U.I.Q.P.A.

9.2 *Sistema U.I.Q.P.A. de nomenclatura.* El problema de seleccionar los nombres más sistemáticos para los compuestos orgánicos fue estudiado por una comisión internacional de químicos que se reunió en Ginebra, Zuiza, en 1892. El método de nomenclatura ideado por esta comisión y conocido como el "sistema de Ginebra" fue mejorado y ampliado por un comité de la Unión Internacional de Químicos que se reunió en Lieja, Bélgica, en 1930. El sistema de nomenclatura recomendada por este cuerpo internacional se conoce como "sistema U.I.Q.P.A." A continuación se expone lo esencial de este sistema, ejemplificándolo con los alcanos alifáticos:

1. El compuesto se designa como un derivado del hidrocarburo al que corresponde la cadena más larga de átomos de carbono en su fórmula. En § 2 se dieron los nombres fundamentales para los primeros ocho carbonos de cadena lineal y los de algunos de los miembros superiores de la serie se dan en la Tabla 4.
2. Los átomos de carbono de la cadena se numeran consecutivamente de un extremo al otro, ya sea de derecha a izquierda o de izquierda a derecha, a fin de identificar la posición de los radicales sustituyentes con las cifras más pequeñas posibles. En caso de duda sobre la dirección de la numeración en una molécula complejo que tienen varios radicales unidos a la cadena fundamental, se empieza a numerar por el extremo en que correspondan a los radicales las cifras más pequeñas y de donde al sumarlas resulte el número más largo posible.
3. La posición de cada grupo de alquilo arborescente se especifica por el número del átomo de carbono de la cadena principal al que está unido. Los grupos alquilo son designados como se indica en la Tabla 2.
4. El número que designa la posición de cada uno de los diversos radicales unidos a la cadena principal se coloca antes del nombre del radical separándolo de ese nombre por un guión. Si están presentes varios radicales idénticos se juntan los números que les corresponden separándolos con comas, empleándose un guión para separar el último del prefijo más apropiado, di, tri, tetra, etc., para designar la cantidad de radicales iguales que tiene la cadena.
5. El nombre del alcano según la U.I.Q.P.A. se escribe con una sola palabra, con los números y los nombres de los radicales unidos a la cadena principal, incluyendo la puntuación apro-

piada, usándose como un prefijo el nombre de la cadena fundamental. Los radicales pueden ser enunciados en orden alfabético o en el orden en que va aumentado su tamaño.

Conviene aplicar las reglas anteriores para nombrar el siguiente alcano moderadamente complejo:



(1) La cadena de átomos de carbono más larga en la molécula, es una cadena de 7-carbonos, por lo tanto el nombre fundamental será heptano.

(2) Se numera la cadena de heptano consecutivamente de izquierda a derecha, pero no en el sentido opuesto. Pues cuando la cadena del heptano se numera de izquierda a derecha la suma de los números de los radicales (3 radicales metilo y 1 grupo etilo) es 14. Si la cadena de heptano se hubiera numerado de derecha a izquierda la suma habría sido 18.

(3) Habrá un total de cuatro números individuales en el nombre definitivo. Los radicales metilo se localizan en las posiciones 2,2 y 6 de la cadena de heptano, y el radical etilo se encuentra en la posición 4.

(4) La posición y los nombres sustituyentes se disponen como si fueran un prefijo "2,2,6-trimetil-4-etil".

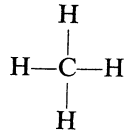
(5) El nombre completo según la U.I.Q.P.A. es "2,2,6-trimetil-4-etilheptano". En la Tabla 3 se proporcionan otros ejemplos del uso del sistema de nomenclatura de la U.I.Q.P.A.

FUENTES NATURALES, PREPARACION Y PROPIEDADES

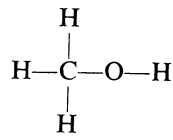
10. Fuentes naturales de los alcanos. El gas natural y el petróleo constituyen una rica fuente de hidrocarburos parafínicos. El gas de los yacimientos de petróleo se compone principalmente de metano, pero también contiene etano, propano, butano, isobutano y vapores de los pentanos y hexanos líquidos de bajo punto de ebullición. Los hidrocarburos de tres o más átomos de carbono se licuan fácilmente por enfriamiento y compresión, y son así separados del metano y del etano. La destilación fraccionada del líquido así separado proporciona cantidades industrializables de propano y de los dos butanos que se utilizan como combustible y como materia prima para la fabricación de otros compuestos orgánicos.

Además de hidrocarburos, el gas natural puede contener ácido sulfhídrico, nitrógeno y helio. El ácido sulfhídrico debe eliminarse, porque los gases que lo contienen (gases agrios) tienen muy mal olor, corroen las tuberías y llenan las habitaciones de anhídrido sulfuroso cuando se queman en una estufa de cocina, en los mecheros Bunsen o en cualquier otro dispositivo similar. El helio, que a menudo está presente en el gas natural del centro de los Estados Unidos de Norteamérica en la proporción de 1% o más, se separa en plantas de extracción, de las cuales los Estados Unidos de Norteamérica obtiene su provisión de helio. El gas natural, tal como se suministra a las ciudades, contiene usualmente alrededor de 82-87% de metano, 6-10% de etano, 1-4% de propano, 1% de butano y 1-8% de nitrógeno.

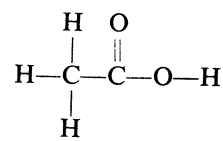
11. Preparación de los alcanos. Las sustancias de que se dispone para preparar los alcanos en el laboratorio son, casi siempre, los alcoholes (Cap. 6) y los ácidos orgánicos (Cap. 9). Estas dos clases de compuestos serán estudiadas metódicamente un poco más adelante, aunque desafortunadamente necesitamos usarlos ahora. Sin embargo, la estrecha relación existente entre el metano, el alcohol metílico y el ácido acético puede verse fácilmente en las siguientes fórmulas:



Metano



Alcohol metílico



Acido acético

Cada una de estas sustancias contiene el radical metilo (CH_3), y la sustitución del grupo oxhidrilo del alcohol metílico por un hidrógeno, o una sustitución similar del grupo carboxilo ($-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$) del ácido acético forma el metano. Haciendo reaccionar los alcoholes con ácidos halogenhídricos o halogenuros de fósforo, se producen haluros de alquilo y éstos se utilizan entonces para la preparación de los alcanos.

$$\underset{\text{Alcohol metílico}}{CH_3OH} + HI \longrightarrow \underset{\text{Yoduro de metilo}}{CH_3I} + H_2O$$

11.1 *A partir de los halogenuros de alquilo.* Uno de los métodos generales para la preparación de los alcanos consiste en la reducción de halogenuros de alquilo. Antes de que sean descritos estos métodos, es conveniente revisar lo que se entiende por el término "reducción" cuando se aplica a los compuestos covalentes. En cada uno de los

compuestos, CH_4 (metano), CH_3Cl (cloruro de metilo), CH_2Cl_2 (cloruro de metileno), $CHCl_3$ (cloroformo) y CCl_4 (tetracloruro de carbono), el carbono es tetravalente, es decir, que el carbono comparte un total de cuatro pares de electrones con otros átomos. Sin embargo, en cada uno de estos compuestos el carbono tiene un diferente *número de oxidación*. Para llegar a esta conclusión basta con aplicar las reglas generales y convenciones para la determinación de los números de oxidación. Las reglas fundamentales son: (1) que la suma de los números de oxidación para todos los átomos de un compuesto neutro es cero; (2) que el número de oxidación de un ion sencillo es igual a su carga, y (3) que el número de oxidación de un elemento en su estado libre es cero. Los acuerdos especiales incluyen los puntos siguientes: (1) En todos los compuestos oxigenados (excepto los peróxidos) el número de oxidación asignado al oxígeno es -2. (2) En todos los haluros el número de oxidación de cada átomo de halógeno es -1. (3) En todos los compuestos del hidrógeno (exceptuando los hidruros metálicos), el número de oxidación asignado a cada hidrógeno es $+1$. Así, en el metano, el número de oxidación del carbono es -4. En los diversos clorometanos antes mencionados, el número de oxidación del carbono va de -2 en el cloruro de metilo a $+4$ en el tetracloruro de carbono. Ya que se puede definir a la oxidación como un cambio químico en el que se incrementa el número de oxidación de un elemento y la reducción como un cambio químico en el que disminuye el número de oxidación de un elemento, se puede entender por qué la conversión de un halometano a metano es un proceso de la reducción. En igual forma la conversión de un halometano a metano es un proceso de la reducción. En igual forma la conversión de un haluro de alquilo o alcohol a un alcano es un proceso de reducción.

En algunos casos los haluros de alquilo muy reactivos, particularmente los yoduros de alquilo, pueden ser reducidos directamente tratándolos con un par de zinc-cobre y un ácido mineral, o con el ácido yodhídrico.

$$Zn + CH_3I + H^+ + Cl^- \longrightarrow CH_4 + Zn^{++} + Cl^- + I^-$$

$$C_2H_5I + HI \longrightarrow C_2H_6 + I_2$$

Sin embargo, en un método más útil se emplean los intermediarios conocidos como reactivos Grignard.

(*a*) POR LA REACCIÓN GRIGNARD. Alrededor de 1900, Grignard[6]

[6] Victor Grignard, químico francés (1871-1935), obtuvo el premio Nobel en 1912 por el descubrimiento de la reacción de síntesis que lleva su nombre.

observó que una solución de yoduro de metilo en éter absoluto[7] reacciona con el magnesio metílico y forma un compuesto soluble en éter el yoduro de metilmagnesio, CH_3MgI. Otros derivados halogenados de los hidrocarburos se comportan de modo similar, de esta manera podemos tener el bromuro de metilmagnesio CH_3MgBr; el yoduro de etilmagnesio, C_2H_5MgI; y en general, RMgX, en donde R representa un radical alquílico y X cualquiera de los halógenos. Un compuesto del tipo RMgX se denomina un "reactivo Grignard" y es muy útil en muchas síntesis químicas. Con agua da un hidrocarburo y una sal básica de magnesio.

$$CH_3MgI + HOH \longrightarrow CH_4 + HO{-}Mg{-}I$$

(*b*) POR LA REACCIÓN DE WURTZ. La unión de dos radicales alquilo por la acción de sodio metílico sobre los haluros de alquilo fue descubierta por Wurtz (1855) y se conoce como la "reacción de Wurtz".[1] El proceso no es tan sencillo como lo indica la siguiente ecuación, porque las reacciones secundarias conducen a la formación de otros productos

$$\underset{\text{Yoduro de etilo}}{CH_3CH_2I} + 2\,Na + ICH_2CH_3 \longrightarrow \underset{n\text{-Butano}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} + 2\,NaI$$

11.2 *Metano a partir del acetato de sodio.* El metano puede obtenerse calentando acetato de sodio anhidro con cal sodada, una mezcla de hidróxido de sodio y óxido de calcio.

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

La sustitución del grupo carboxilo ($-COOH$) por el hidrógeno se conoce como "descarboxilación".

12. Propiedades físicas de los alcanos. Los miembros inferiores de la serie de los alcanos, conteniendo cuatro o menos átomos de carbono, son gases. Los hidrocarburos normales, que tienen de cinco a dieciséis átomos de carbono en la molécula, son líquidos, y los miembros superiores son sólidos a temperatura ambiente. Los hidrocarburos de cadena arborescente o ramificada tienen puntos de ebullición menores que los hidrocarburos normales isómeros. Por ejemplo, el neopentano hierve a 36.2°, mientras el isopentano hierve a 28° y el neopentano a 9.5°. En la Tabla 4 se reportan más datos. Las densidades de los alcanos se elevan al aumentar el peso molecular, pero siempre es menor de uno. Los alcanos son no-polares; no tienen mo-

[7] El término "éter absoluto" se refiere al éter etílico que ha sido secado sobre sodio metálico y está desprovisto de agua y alcohol.

TABLA 4. CONSTANTES FISICAS DE LOS ALCANOS[8]

Nombre	Fórmula	P.F. °C	P.E. °C	Densidad
Metano	CH_4	−184.	−161.4	0.415^{-164}
Etano	C_2H_6	−172.	−88.3	0.546^{-88}
Propano	C_3H_8	−189.9	−44.5	$0.585^{-44.5}$
Butano	C_4H_{10}	−135.	−0.55	0.578 (liq.)
Isobutano	C_4H_{10}	−145.	−10.2	0.557
Pentano	C_5H_{12}	−131.5	36.2	0.626
Isopentano	C_5H_{12}	−159.	28.	$0.621^{19.1}$
Neopentano	C_5H_{12}	− 20.	9.5	0.590
Hexano	C_6H_{14}	− 94.3	69.	0.660
2-Metilpentano	C_6H_{14}	−154.	60.	0.654
3-Metilpentano	C_6H_{14}	−118.	64.	0.668
2,2-Dimetilbutano	C_6H_{14}	− 98.3	49.7	0.649
2,3-Dimetilbutano	C_6H_{14}	−135.1	58.1	0.666^{15}
Heptano	C_7H_{16}	− 90.	98.4	0.684
Octano	C_8H_{18}	− 56.5	124.6	0.703
Nonano	C_9H_{20}	− 51.	150.6	0.718
Decano	$C_{10}H_{22}$	− 32.	174.	0.730
Undecano	$C_{11}H_{24}$	− 26.5	197.	0.741
Dodecano	$C_{12}H_{26}$	− 12.	216.	0.749
Tridecano	$C_{13}H_{28}$	− 6.2	234.	0.757
Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	5.5	252.5	0.765
Pentadecano	$C_{15}H_{32}$	10.	270.5	0.772
Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	20.2	287.5	0.775
Heptadecano	$C_{17}H_{36}$	22.5	303.	0.778
Octadecano	$C_{18}H_{38}$	28.	317.	0.782
Nonadecano	$C_{19}H_{40}$	32.	330.	0.777^{32}
Eicosano	$C_{20}H_{42}$	38.	$205.^{15}$	0.778^{38}
Triacontano	$C_{30}H_{62}$	64.7	$304.^{15}$	0.779^{32}
Tetracontano	$C_{40}H_{82}$	81.3	$150.^{.0001}$	0.778^{82}
Pentacontano	$C_{50}H_{102}$	92.	$200.^{.00001}$	

mentos dipolares (véase la Pág.118). Son insolubles en el agua pero se disuelven en el éter, benceno y otros líquidos orgánicos.

13. Propiedades químicas de los alcanos. Los alcanos son menos reactivos que la mayoría de los compuestos orgánicos y, por esta ra-

[8] Los puntos de ebullición se reportan a presión atmosférica (760 mm), excepto en donde los exponentes indican presiones menores. Las densidades son a 20°C, excepto en donde se especifica otra temperatura con exponentes.

zón, han sido llamados "parafinas" (Pág. 42). Regularmente sólo reaccionan con los reactivos enérgicos o a temperatura elevada o presión elevada.

13.1 *Inactividad con los reactivos en solución acuosa.* El metano y los otros miembros de la serie de los alcanos no reaccionan con las soluciones acuosas de los ácidos, los álcalis, del permanganato de potasio u otros agentes oxidantes, ni con los reactivos habituales de laboratorio. Esta falta de reactividad está aparentemente asociada a su carácter no-polar. Para producir cualquier cambio en la estructura de una molécula de alcano se requieren, por lo general, temperaturas elevadas, fuertes reactivos electrofílicos (buscadores de electrones) o ambas cosas a la vez.

13.2 *Oxidación completa (combustión).* Los alcanos se queman en el aire u oxígeno, formándose anhídrido carbónico y agua. Una provisión insuficiente de oxígeno conduce a la formación de hollín, formaldehído, CH_2O, y otros productos.

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + \text{calor}$$

$$2\,C_nH_{2n+2} + (3n + 1)O_2 \longrightarrow 2n\,CO_2 + (2n + 2)H_2O + \text{calor}$$

13.3 *Halogenación.* La sustitución de uno o más átomos de hidrógeno de un alcano por un halógeno ocurre muy lentamente en la oscuridad, pero más rápidamente en la luz solar. Estas "reacciones de sustitución" el metano conducen a una mezcla de todos los cuatro posibles productos:

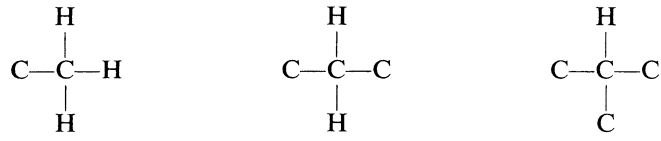
$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_3Cl \text{ cloruro de metilo}$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_2Cl_2 \text{ dicloruro de metileno}$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CHCl_3 \text{ cloroformo}$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CCl_4 \text{ tetracloruro de carbono}$$

En las series de los hidrocarburos superiores al etano se encuentra que la velocidad con la que un átomo de hidrógeno es sustituido por un halógeno depende de su posición en la molécula. Conviene explicar en este momento que un átomo de carbono unido a un átomo de carbono se llama un carbono "primario", y sus tres átomos de hidrógeno también se llaman átomos de hidrógeno primarios. De la misma manera los átomos de carbono unidos a otros dos o tres átomos de carbono se conocen como átomos de carbono "secundarios" y "terciarios", respectivamente, y la misma terminología se aplica a los átomos de hidrógeno que pueden estar unidos a ellos.



Hidrógenos primarios Hidrógenos secundarios Hidrógeno terciario

Los hidrógenos secundarios son reemplazados por halógenos más rápidamente que los hidrógenos primarios y los hidrógenos terciarios a una mayor velocidad. La explicación de esta diferencia en la velocidad de sustitución de los hidrógenos primarios, secundarios y los hidrógenos terciarios está relacionada íntimamente al mecanismo de la reacción.

Es bien sabido que la cloración y bromación de un alcano, promovida por la luz ultravioleta artificial o la luz solar, se efectúa en una reacción en cadena de radicales libres. En las reacciones en cadena siempre hay tres etapas fundamentales llamadas:

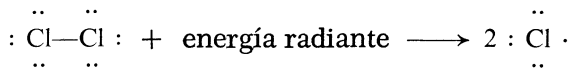
(1) iniciación de la reacción,
(2) pasos de propagación (cuando menos dos),
(3) terminación de reacción.

En la cloración del metano, por ejemplo, la etapa de iniciación consiste en la disociación de la molécula de cloro en átomos de cloro. Para romper el enlace del cloro molecular se requiere una gran cantidad de energía, esta energía la obtiene la molécula de cloro absorbiendo un cuanto de energía luminosa. En la etapa de propagación de la reacción, un átomo de cloro choca con el metano y desplaza un radical metilo (CH_3), formando simultáneamente cloruro de hidrógeno. A su vez el radical metilo, al chocar con una molécula de cloro desplaza un átomo de cloro formando cloruro de metilo. Claramente, estos pasos de propagación, como lo indica el nombre "propagación, pueden repetirse hasta que alguna reacción remueva uno o ambos de los radicales libres activos, el radical metilo o el átomo de cloro, de la mezcla de reacción sin generación de un nuevo "partador de la cadena". Como resultado de cada reacción de iniciación de cadena, es posible que ocurran cientos o aun miles de reacciones de propagación de cadena. Tanto el átomo de cloro como el radical metilo son considerados como "radical libre" por tener un electrón impar, "non" (no apareado). Una cadena de reacciones se termina por la combinación de los radicales por sí mismos, usualmente sobre las paredes del matraz de reacción, por lo que la energía liberada al formarse el enlace puede disiparse, o por ausencia de los materiales reactantes.

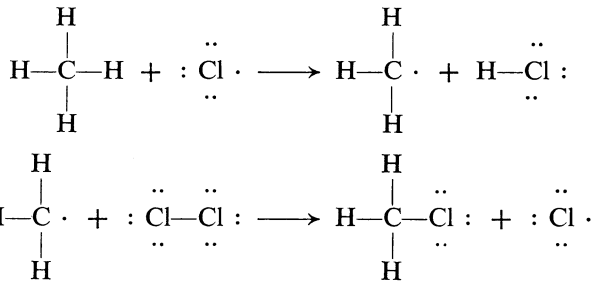
Si una cadena de reacciones, en particular, se terminara por combinación de dos de los radicales libres, "portadores de cadena", la absorción de unos cuantos adicionales ($h\nu$) de energía radiante por molécula de cloro, empezará una nueva cadena de reacciones. Es evidente que siendo las reacciones en cadena exotérmicas, fácilmente pueden ser explosivas.

Las etapas de la reacción en cadena antes citada se resumen con la siguientes ecuaciones:

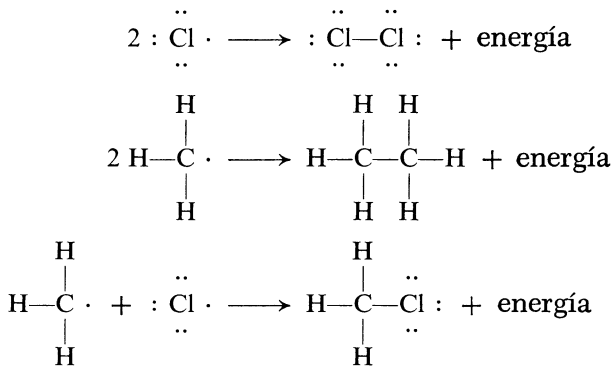
(1) Etapa de iniciación



(2) Pasos de propagación



(3) Posibles reacciones de terminación

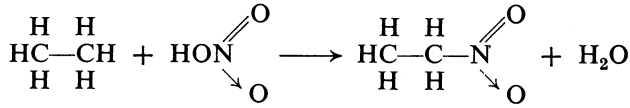


En la reacción de los alcanos superiores con el cloro, se entiende que la estructura del producto depende del punto de la molécula donde se realice el ataque por el cloro. El átomo de cloro electrofílico (buscador de electrones) ataca preferentemente el centro de mayor densidad electrónica. Como la electronegatividad de un radical metilo es menor que la de un átomo de hidrógeno, o en otras palabras, un

radical metilo repele los electrones con mayor fuerza que un átomo de hidrógeno, el átomo de cloro atacará preferentemente a un hidrógeno terciario en lugar de a un hidrógeno primario o secundario. A su vez un hidrógeno secundario es más susceptible de ser atacado por un átomo de cloro que un hidrógeno primario. Las velocidades relativas con que a 300°C son sustituidos los átomos de hidrógeno primarios, secundarios y terciarios por cloro son aproximadamente de 1:3.25:4.43. Así, en la cloración del isobutano sólo hay un átomo de hidrógeno terciario y nueve átomos de hidrógeno primarios y el producto de la reacción contiene unas cinco partes de cloruro de butilo terciario por nueve partes de cloruro de isobutilo.

La bromación de los alcanos se produce de la misma manera que la cloración, aunque menos enérgicamente. El yodo es el menos reactivo de los halógenos y no reacciona por sustitución con los relativamente inertes hidrocarburos parafínicos. De hecho, como se mencionó en la Pág. 57, la reacción inversa puede utilizarse como un camino para preparar un alcano.

13.4 *Nitración.* Los alcanos pueden convertirse en nitro derivados calentando los hidrocarburos al estado de vapor, con vapores de ácido nítrico a una temperatura cercana a 420°. Un átomo de hidrógeno del hidrocarburo es sustituido por un grupo nitro (NO_2).



13.5 *Reacción modificada del gas de agua.* El metano mezclado con vapor de agua se hace pasar sobre un catalizador de níquel en un tubo calentado a 700-800°C, obteniéndose una mezcla de monóxido de carbono, anhídrido carbónico e hidrógeno, que es utilizado para la síntesis de alcohol metílico, formaldehído y otras sustancias.

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3\,H_2$$

$$CH_4 + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 4\,H_2$$

13.6 *Pirólisis* (*cracking*). Cuando los hidrocarburos parafínicos se pasan a través de tubos calentados a 500°-800°C, se efectúa una descomposición térmica (pirólisis o *cracking*) y las moléculas del hidrocarburo se rompen en moléculas más pequeñas. A menudo se produce hidrógeno y de esta manera un hidrocarburo parafínico se convierte en "no-saturado". En la mayor parte de los casos, se rompen algunos de los enlaces carbono-carbono y entonces se forman hidrocarburos de menor peso molecular, tanto de la serie saturada como

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{500°} \begin{cases} CH_3CH{=}CH_2 + H_2 & \text{Propileno} \\ CH_2{=}CH_2 + CH_4 & \text{Etileno} \end{cases}$$

de la no-saturada. La pirólisis del propano da una mezcla de propileno, hidrógeno, etileno y metano. Un hidrocarburo de cadena más larga, por ejemplo el octano, puede descomponerse de distintas maneras, como lo indican las siguientes ecuaciones hipotéticas.

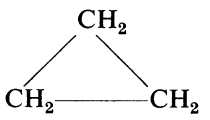
$$C_8H_{18} \xrightarrow{\text{pirólisis}} \begin{cases} C_8H_{16} + H_2 \\ C_4H_{10} + C_4H_8 \\ C_4H_8 + C_3H_6 + CH_4 \end{cases}$$

Los puntos de ruptura en las moléculas del alcano se hallan principalmente en los enlaces carbono-carbono, ya que se requiere menos energía para romper este enlace que para disociar un enlace carbono-hidrógeno. En la refinación del petróleo el proceso de *cracking* es de importancia primordial, porque hace posible la producción de gasolina a partir de mezclas de hidrocarburos de menor valor comercial.

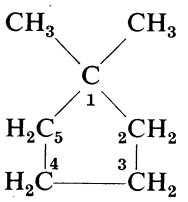
CICLOALCANOS Y PETROLEO

14. Cicloalcanos (cicloparafinas). Por lo que toca a este punto, haremos una breve mención de los cicloalcanos. Presentaremos una discusión más amplia de estos hidrocarburos en el Cap. 20.

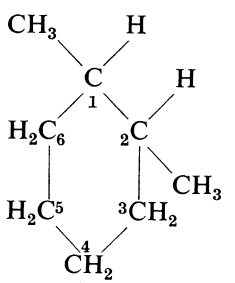
14.1 *Fórmulas y nomenclatura.* Además de los hidrocarburos de cadena abierta, el petróleo de diversas localidades contiene cantidades variables de cicloalcanos (cicloparafinas) los cuales son conocidos también como "naftenos". Las siguientes fórmulas muestran la estructura de algunos de los miembros típicos de este grupo de hidrocarburos.



Ciclopropano[9]



1,1-Dimetildiclopentano



1,2-Dimetilciclohexano

[9] La inhalación del ciclopropano produce anestesia con un mínimo de efectos molestos posteriores, pero el ciclopropano tiene la desventaja de que las mezclas del gas con aire son muy explosivas, y por consiguiente, son peligrosas en las salas de operación.

Las estructuras cíclicas requieren dos átomos menos de hidrógeno para completar la saturación de los que se necesitan en los hidrocarburos de cadena abierta y la fórmula general, por lo tanto, es C_nH_{2n}. Los compuestos específicos se designan de acuerdo al número de átomos de carbono del anillo (ciclopentano, ciclohexano, etc.) y la localización de cualquier radical sustituyente (metilo, etilo, etc.) se indica numerando los átomos de carbono del anillo con el fin de indicarla con los números más bajos posibles.

14.2 *Propiedades físicas.* En sus propiedades físicas las cicloparafinas se asemejan a los hidrocarburos saturados de cadena abierta. Dos puntos de diferencia que vale la pena señalar son que las cicloparafinas tienen un punto de ebullición más elevado y una densidad mayor que las parafinas de cadena abierta del mismo número de átomos de carbono. En la Tabla 5 se dan los puntos de ebullición y las densidades de unos cuantos miembros de las dos series.

TABLA 5. ALCANOS Y CICLOALCANOS

Parafinas			Cicloparafinas		
Nombre	p.eb.	Densidad de líquidos	Nombre	p.eb.	Densidad de líquido
Propano	−44.5	0.585^{-445}	Cicloprano	−34.4	0.677^{-79}
Butano	−0.55	0.601 (liq.)	Ciclobutano ...	13.	0.703
Pentano	36.2	0.631	Ciclopentano ..	49.5	0.745
Hexano	69.	0.660	Ciclohexano ...	81.4	0.779
2-Metilhexano ..	90.4	0.679	Metilciclohexano	100.8	0.769

15. Refinación del petróleo. El petróleo consiste de una mezcla compleja de hidrocarburos que se separa en una serie de fracciones "cortes" por destilación fraccionada. Estas fracciones son el éter de petróleo (p.eb. 40°-70°C), la gasolina (p.eb. 50°-200°C), la querosina (p.eb. 200°-300°C), aceite combustible y los aceites lubricantes (ligero, mediano y pesado). Después de la destilación queda un residuo de asfalto o coque. Cuando los aceites lubricantes pesados son congelados, depositan la parafina y la vaselina (petrolato).

Los destilados del petróleo a menudo tienen un mal olor, debido a la presencia de ácido sulfhídrico o mercaptanos (RSH, Cap. 16). Estos compuestos del azufre también corroen los recipientes metálicos. Mucho del azufre de la gasolina se puede remover sacudiéndola con una solución de plumbito de sodio (Na_2PbO_2, "solución doctor" preparada con hidróxido de sodio y litargirio).

Los hidrocarburos de cadena arborescente causan menos "golpeteo" en la máquina de un automóvil que los hidrocarburos de cadena

lineal y las operaciones usuales de las refinerías efectúan un proceso de "reformación" en el que el vapor de una gasolina de calidad deficiente se pasa sobre catalizadores calientes. Este proceso convierte los hidrocarburos de cadena recta en otros de estructura arborescente. Para comparar los combustibles para motores se usa como estándar el 2,2,4-trimetilpentano, conocido como "isoctano", a cuyo poder "antidetonante" se le asignó el valor de 100. El tetraetilplomo también se agrega a las gasolinas para mejorar su poder "antidetonante".

16. Petroquímicos. A medida que avancemos en el estudio de los compuestos orgánicos, veremos que diversos productos de la refinación del petróleo, particularmente los gases no-saturados, se emplean para la fabricación de cantidades exorbitantes de alcoholes, cetonas, éteres y otras numerosas sustancias, conocidas como "petroquímicas". Aunque el petróleo se ha acumulado en la tierra al correr de eras geológicas anteriores, y es de origen animal, usualmente se le clasifica como un recurso mineral, a pesar de que parezca paradójico, ahora obtenemos la mayoría de nuestras sustancias orgánicas a partir del reino mineral.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Complete cada una de las siguientes ecuaciones:

   (*a*) $C_2H_5I + HI \longrightarrow$

   (*b*) $CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{\text{calor}}$

   (*c*) $CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{luz}}$

   (*d*) $CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{500^\circ}$

   (*e*) $CH_3CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{420^\circ}$

   (*f*) $CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{éter anhidro}}$

   (*g*) $2\,CH_3(CH_2)_{14}CH_2I + 2\,Na \longrightarrow$

   (*h*) $CH_3I + Zn + HCl \longrightarrow$

   (*i*) $CH_3MgI + H_2O \longrightarrow$

2. Dé el número de oxidación del carbono en cada uno de los siguientes compuestos:

   (*a*) CCl_4 (*b*) $CHCl_3$

   (*c*) CH_2Cl_2 (*d*) CH_3Cl

   (*e*) CH_4 (*f*) CO_2

   (*g*) Na_2CO_3 (*h*) CH_3OH

3. Escriba un mecanismo detallado para la cloración del metano por inducción luminosa.

4. Escriba la fórmula estructural de todos los posibles hidrocarburos isómeros de la fórmula molecular C_6H_{14}. Nombre cada hidrocarburo por el sistema de nomenclatura U.I.Q.P.A. y también por el sistema derivado (esto es, como un derivado del metano).

5. Escriba las fórmulas estructurales para todos los posibles derivados monobromados del *n*-butano, isobutano, *n*-pentano, isopentano y neopentano. Nombre cada uno de los bromuros de alquilo de acuerdo con el sistema de nomenclatura U.I.Q.P.A.

6. ¿Qué alcano puede prepararse por reducción del 2-bromo butano? ¿y del 2-bromo-3-metilpentano?

7. ¿Qué hidrocarburo se formará por acción del sodio metálico (reacción de Wurtz) sobre el yoduro de metilo? ¿sobre el yoduro de isopropilo? ¿sobre el 2-bromobutano?

8. Muestre con ecuaciones cómo puede utilizarse la reacción de Grignard para la preparación de *n*-pentano a partir del 2-bromopentano.

9. Calcule el volumen del metano (a presión y temperatura estándar) que pueda obtenerse de 10 g de acetato de sodio por fusión con cal sodada.

10. Calcule el volumen del oxígeno requerido para la combustión completa de 2 lt de metano; 3 lt de etano; 5 lt de propano. En cada caso el oxígeno y el hidrocarburo gaseoso han de medirse en condiciones similares de temperatura y presión.

11. Calcule el peso de 5 lt de propano a presión y temperatura estándar.

12. Calcule la gravedad específica del metano referida al oxígeno.

13. Un determinado volumen de metano a 20°C y 740 mm de presión pesa 5 g. Calcule el peso del mismo volumen de propano también medido a 20° y 740 mm de presión.

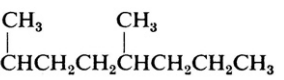
14. ¿Cuál es el número de oxidación del cromo o manganeso en cada uno de los siguientes compuestos?

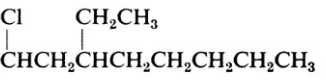
(*a*) $Na_2Cr_2O_7$ (*b*) $KMnO_4$

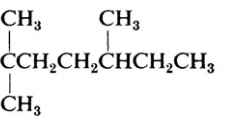
(*c*) MnO_2 (*d*) $Cr_2(SO_4)_3$

(*e*) $MnSO_4$.

15. Dé el nombre correcto según la U.I.Q.P.A. para cada uno de los siguientes compuestos:

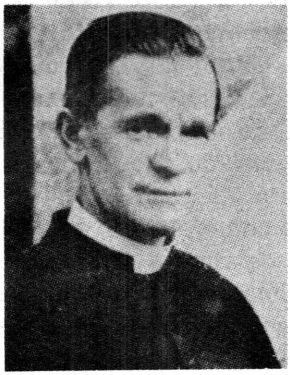
(*a*) 

(*b*) 

(*c*) 

16. Escriba las fórmulas estructurales condensadas para cada uno de los siguientes compuestos:

(*a*) triisopropilmetano
(*b*) 3,3,4,4-tetracloroheptano
(*c*) 2,4,6-trimetil-2-bromooctano
(*d*) dimetil-*n*-butilisobutilmetano.

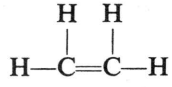


Rev. Julius A. Nieuwland[1]

◆◆◆ 3

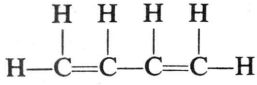
Alquenos y Alquinos

1. Introducción. Los alquenos, u olefinas, se caracterizan por la presencia en la molécula de un doble enlace entre dos átomos de carbono, mientras los alquinos, o acetilenos, se caracterizan por la presencia de un triple enlace entre dos átomos de carbono. Los alquenos y los alquinos sencillos tienen en la molécula sólo un doble o un triple enlace, aunque los compuestos más insaturados pueden tener dos o más de dichos enlaces o una combinación de doble y triple enlace.

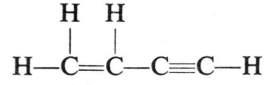


Etileno
(un doble enlace)

Acetileno
(un triple enlace)



Butadieno-1,3
(un dieno — dos dobles enlaces)



Vinilacetileno[2]
(hay un enlace doble y triple)

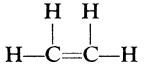
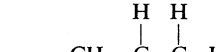
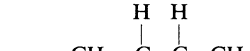
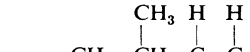
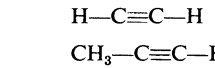
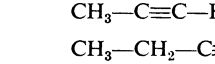
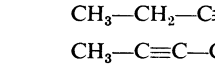
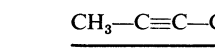
2. Fórmulas y nomenclaturas. Los alquenos lo mismo que los alcanos pueden ser designados por nombres comunes, por el sistema

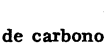
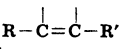
[1] Rev. Julius A. Nieuwland (1876-1936), fue profesor de química en la Universidad de Notre Dame, en donde realizó sus importantes estudios sobre la química del acetileno.

[2] **Para propósitos de nomenclatura, el grupo $CH_2{=}CH{-}$ se denomina como grupo vinilo.**

de nomenclatura derivada, o por el método de la U.I.Q.P.A. (o de Ginebra). Los hidrocarburos olefínicos más pequeños se designan generalmente por sus nombres comunes: etileno, propileno e isobutileno. Según el sistema de nomenclatura derivada, los hidrocarburos olefínicos son designados como derivados del etileno, ya que éste es el primer miembro de las olefinas. Según el sistema de la U.I.Q.P.A., que es particularmente ventajoso para nombrar a los miembros superiores de ambas series, un compuesto se designa como un derivado del alqueno correspondiente a la cadena más larga de átomos de carbono encontrada en la molécula y que incluye al doble enlace. Como una consecuencia de la presencia de un doble enlace en la molécula, la fórmula general para un alqueno simple es C_nH_{2n}.

CUADRO 1. NOMENCLATURA DE ALQUENOS Y ALQUINOS

Fórmula estructural	Nombre común	Nombre derivado	Nombre U.I.Q.P.A.
	etileno	....	eteno
	propileno	metiletileno	propeno
	α-butileno	etiletileno	buteno-1
	β-butileno	*sym*-dimetiletileno*	buteno-2
	isobutileno	*asym*-dimetiletileno*	2-metilpropeno
	....	*sym*-metilisopropiletileno*	4-metilpenteno-2
	acetileno	....	etino
	....	metilacetileno	propino
	....	etilacetileno	butino-1
	....	dimetilacetileno	butino-2

* En el caso de etilenos disustituidos, los compuestos son llamados asimétricos (*asim*) cuando varios radicales sustituyentes están unidos al mismo átomo de carbono (), y simétricos (*sim*) cuando un radical está unido a un carbono y el otro radical al otro carbono del par de átomos que llevan el doble enlace (). Observe que los radicales sustituyentes (R y R') pueden ser iguales o diferentes.

Los alquinos también pueden designarse por nombres comunes, derivados o de la U.I.Q.P.A., pero generalmente los dos últimos tipos de nombres son los empleados con más frecuencia. Debido al triple enlace en la molécula, la fórmula general para un simple alquino es C_nH_{2n-2}. Y así como la terminación "eno" indica en el sistema de nomenclatura U.I.Q.P.A. la presencia de un doble enlace, la terminación "ino" en el nombre de una molécula señala la presencia de un triple enlace. Como en el caso de los alquenos, el nombre de la U.I.Q.P.A. para un alquino complicado se funda en la cadena continua de átomos de carbono más larga que incluye el triple enlace. En el Cuadro 1 se presentan varias fórmulas estructurales de alquenos y alquinos representativos junto con sus nombres. Deberá observarse que la posición de un doble o un triple enlace se designa con un solo número en el sistema U.I.Q.P.A. Esta cifra corresponde al menor de los dos números que definen completamente la posición del enlace múltiple. Por ejemplo, si el enlace múltiple se localiza entre el segundo y tercer átomo de carbono de la cadena más larga sólo se usa el número 2.

3. Propiedades físicas. En los alcanos nos encontramos que los miembros inferiores de la serie son gases en condiciones ordinarias y luego se encuentran líquidos cuyo punto de ebullición aumenta al incrementarse el peso molecular de los hidrocarburos. Las series de los alquenos y alquinos no presentan excepciones a este arreglo de las propiedades físicas.

El etileno es un gas incoloro de sabor dulzón ligeramente soluble en el agua, pero más en el alcohol o el éter. El propileno y los tres butilenos son igualmente gases en condiciones ordinarias, y las olefinas con cinco o más átomos de carbono por molécula son líquidas. Los alquenos son isómeros con los cicloalcanos (Tabla 5, Pág. 64), pero en las propiedades físicas comunes a estas series de compuestos se observa una mayor diferencia que entre los alquenos y los alcanos. El cambio de una cadena abierta no saturada, a una estructura cíclica saturada, evidentemente modifica las propiedades de los compuestos.

El etino, el propino y el butino-1 son gases a temperaturas y presiones normales. El butino-2 y los miembros superiores de la serie son líquidos. Las constantes físicas de algunos de los alquenos y alquinos representativos se dan en la Tabla 6.

4. Preparación de alquenos. Industrialmente las olefinas suelen obtenerse casi siempre por la descomposición catalítica (*cracking*) de las parafinas. En los laboratorios los métodos de obtención más usuales son la deshidratación de los alcoholes, la eliminación de un ácido halogenhídrico de los haluros de alquilo, o la eliminación de halógeno en un *vic*-dihaluro de alquilo.

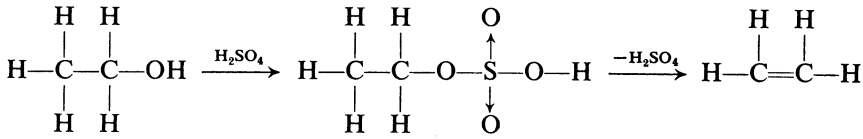
TABLA 6. CONSTANTES FISICAS DE ALQUENOS Y ALQUINOS

Nombre	P.F.°C	P.eb.°C	Densidad	Calor de combustión kcal/mol
Etileno	−169.4	−103.8	0.566^{-102}	337.28
Propileno	−185.2	−47	-0.609^{-47}	491.82
Buteno-1		−6.3	0.625	649.66
Buteno-2	−127	+1.4	0.630	638.2
Isobutileno	−140.7	−6.9	0.594	647.2
Penteno-1	−138	30.1	0.641	806.78
Hexeno-1	−141	64.1	0.673	963.9
Hepteno-1	−120	93	0.697	1,120.9
Octeno-1	−102.1	123	0.722	1,277.9
Acetileno	−81.8	−83.6	0.613^{-80}	312
Propino	−104.7	−27.5	0.660	473
Butino-1	130	8.6	0.668	626.4
Butino-2	−32.2	27.1	0.687	
Pentino-1	−95	40	0.694	782
Hexino-1	−132	71.5	0.715	940.5

4.1 *Proceso de cracking.* En la Pág. 62 vimos cómo se obtienen alquenos en las torres de destilación para los productos de *cracking* de las refinerías de petróleo.

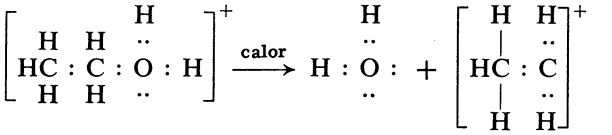
4.2 *Deshidratación de alcoholes.* La eliminación de agua de un alcohol conduce a la formación de una olefina. Con este propósito pueden utilizarse varios reactivos, pero la mayoría de los procesos pueden clasificarse como una deshidratación catalizada por ácidos.

(a) ACIDO SULFÚRICO. El reactivo empleado con más frecuencia en el laboratorio para convertir el alcohol etílico en etileno es el ácido sulfúrico concentrado. La reacción se realiza a una temperatura aproximada de 180°. Antes se pensaba que el alcohol y el ácido sulfúrico formaba sulfato ácido de etilo el cual a temperaturas próximas a 180° se descomponía en etileno y ácido sulfúrico.

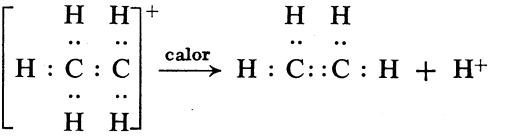


La explicación que ahora parece ser la mejor supone que la reacción es iniciada por un ataque del protón del ácido sulfúrico al alcohol (una base de Lewis). En el alcohol etílico el átomo de oxígeno

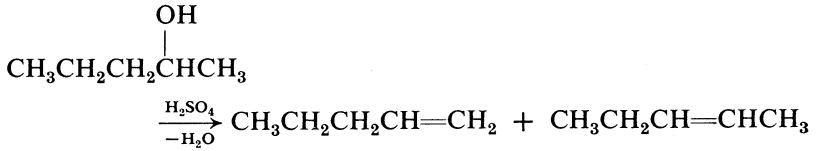
comparte dos pares de electrones con los átomos vecinos y tiene dos pares de electrones no compartidos. Este es el estado normal del oxígeno en la mayor parte de sus compuestos. En el aducto iónico (alcohol + el ion hidrógeno) el átomo de oxígeno comparte tres pares de electrones. Sin embargo, la aceptación del protón por el oxígeno, debilita la unión C—O con el resultado que el aducto iónico pierde una molécula de agua al ser calentado y forma un ion etilcarbonio.



Un átomo de carbono del ion carbonio tiene sólo seis electrones, lo que es un estado inestable. Dicho ion experimenta rápidamente una transformación química por medio de la cual alcanza un estado estable (octeto de electrones). En el presente caso, el ion etil carbonio, un ácido fuerte según el concepto de Lewis, pierde un protón y de esta manera forma una molécula estable de etileno que se desprende como un gas. El protón cargado positivamente es neutralizado por el ion bisulfato cargado negativamente y puede formar una molécula de ácido sulfúrico o renovar el ataque sobre otra molécula de alcohol etílico.



Aunque un alcohol relativamente simple como el alcohol etílico, el *n*-propílico o el isopropílico, sólo puede dar un alqueno por la deshidratación catalizada por un ácido, los alcoholes de estructura más compleja pueden deshidratarse en varias formas. Por ejemplo, tanto el penteno-1 como el penteno-2 se obtienen por la deshidratación catalizada por ácidos del alcohol que se indican a continuación:



Sin embargo, en éste y en todos los casos semejantes se forma como producto principal el etileno más sustituido (regla de Saytzeff). En el ejemplo anterior el penteno-2, un dialquiletileno, se produce con un rendimiento muy superior al del penteno-1, un monoalquiletileno.

(b) PENTÓXIDO DE FÓSFORO. El pentóxido de fósforo es un agente deshidratante tan enérgico que convierte un alcohol en una olefina cuando la mezcla de los reactivos se calienta suavemente.

$$3\ C_2H_5OH + P_2O_5 \longrightarrow 3\ C_2H_4 + 2\ H_3PO_4$$

(c) ALÚMINA. Uno de los procedimientos más eficaces para la deshidratación de un alcohol y la obtención de una olefina, consiste en pasar el alcohol vaporizado sobre esferitas de alúmina colocadas en una serie de tuberías calentadas a 350°.

$$C_2H_5OH \xrightarrow[350°]{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

La alúmina, $:\ddot{O}::Al:\ddot{O}:Al::\ddot{O}:$, es un ácido en el concepto de Lewis, ya que los átomos de aluminio tienen sólo un sexteto de electrones.

4.3 *Eliminación de un ácido halogenhídrico de un haluro de alquilo.* Una solución moderadamente concentrada de hidróxido de potasio en alcohol, u otro disolvente no acuoso, elimina el ácido halogenhídrico de un haluro de alquilo y forma una olefina.

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3 + KOH \xrightarrow[\text{solución}\ 100°]{\text{alcohólica}} CH_3{-}CH{=}CH_2 + KI + H_2O$$

4.4 *Eliminación de halógenos de un dihaluro vicinal.* Un compuesto halogenado en el que se hallan unidos dos átomos de halógeno o átomos de carbono contiguos se llama dihaluro "vicinal" (*vic-*). Este compuesto se convierte en una olefina por la pérdida de dos átomos de halógeno cuando se calienta con zinc.

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}H + Zn \xrightarrow{\text{calor}} CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}{=}\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}{-}H + ZnBr_2$$

1,2-Dibromopropano
Dibromuro de propileno

Propeno

4.5 *Hidrogenación catalítica de un alquino.* Se puede preparar un alqueno por la hidrogenación catalítica de un alquino. Esta reacción se estudiará con más amplitud en la Pág. 79.

5. Preparación de alquinos. El etileno es el miembro más importante de la familia de los alquinos. La conocida reacción del carburo de calcio con el agua es un método específico para la preparación del acetileno y no es adaptable para la preparación de otros alquinos.

Sin embargo, los alquinos superiores pueden prepararse a partir del acetileno. Los otros métodos aplicables a la producción de los miembros superiores de la serie de los alquinos, comprenden la eliminación de dos moléculas de ácido halogenhídrico de una molécula de un *vic*-dihaluro o de un *gem*-dihaluro.

5.1 *Preparación de acetileno a partir del carburo de calcio.* Los materiales básicos usados para la producción del acetileno son la cal viva, el coque y el agua.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{calor}} CaO + CO_2$$

$$CaO + 3\,C \xrightarrow{\text{calor}} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H{-}C{\equiv}C{-}H + Ca(OH)_2$$

5.2 *Preparación de alquinos por eliminación de ácido halogenhídrico a partir de vic-dihaluros o gem-dihaluros.* La eliminación de dos moléculas de ácido bromhídrico de una molécula de bromuro de etileno por la acción de potasa alcohólica también produce acetileno. Deberá notarse que este método se compara con el usado para preparar una olefina a partir de un haluro de alquilo (anteriormente citado). La aplicación del mismo procedimiento a otros dihaluros vicinales (*vic*-) también produce alquinos; así del dibromuro de propileno se obtiene el propino.

$$\underset{\text{Br Br}}{\overset{\text{H H}}{\text{HC—CH}}} \xrightarrow[\text{KOH}]{C_2H_5OH} \underset{\text{Bromuro de vinilo}}{\overset{\text{H H}}{\text{HC}{\equiv}\text{CBr}}} \xrightarrow[\text{KOH}]{C_2H_5OH} HC{\equiv}CH$$

$$\underset{\text{Br Br}}{\overset{\text{H H}}{CH_3{-}C{-}CH}} \xrightarrow[\text{solución alcohólica}]{2\,KOH} CH_3C{\equiv}CH + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

Los dihaluros en los que dos átomos de halógeno están unidos al mismo átomo de carbono (*gem*-dihaluros, L. *gemini*, gemelos) también pueden usarse para producir alquinos.

$$\underset{\text{H Br}}{\overset{\text{Br}}{\text{HC—C—H}}} + 2\,KOH \xrightarrow[\text{solución}]{\text{alcohólica}} HC{\equiv}CH + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

Bromuro de etilideno

5.3 *Preparación de alquinos superiores a partir del acetileno.* Los átomos de hidrógeno del acetileno son lo suficientemente ácidos para ser sustituidos por sodio. Usando como disolvente al amoníaco líquido se puede preparar la sal monosódica del acetileno con rendimiento elevado. La reacción de este último compuesto con un haluro de alquilo adecuado dará un alquino superior.

$$2\ H{-}C{\equiv}C{-}H + 2\ Na \xrightarrow[\text{amoníaco}]{\text{líquido}} 2\ H{-}C{\equiv}C^{-}Na^{+} + H_2$$

$$H{-}C{\equiv}C^{-}Na^{+} + R{-}X \longrightarrow H{-}C{\equiv}C{-}R + NaX$$

6. La estructura electrónica de alquenos y alquinos. Aunque la fórmula estructural convencional de un alqueno o un alquino implica que todos los enlaces de un enlace múltiple son equivalentes, en realidad, no ocurre así. Por ejemplo, en el etileno es muy probable que uno de los pares electrónicos del doble enlace se encuentre en un instante dado entre los dos núcleos de carbono (en realidad, dentro de una región de forma oval que comprende a los dos núcleos). El otro par de electrones probablemente se encuentra arriba o abajo de un plano hipotético definido por los dos núcleos de carbono y los cuatro hidrógenos (en realidad en dos regiones en formas de salchicha colocadas arriba y abajo de los dos núcleos del carbono). El otro par de electrones está algo "expuesto", siendo accesible con relativa facilidad a los reactivos electrófilos (buscadores de electrones) (véase la Pág. 61). Esta imagen electrónica concuerda con el hecho de que el etileno o cualquier otro alqueno actúa en muchas de sus reacciones como una base de Lewis. En la Pág. 279 se hace una discusión más extensa de la naturaleza electrónica de las moléculas del etileno y del acetileno.

El acetileno es una molécula lineal, los dos núcleos de carbono y los dos núcleos de hidrógeno se encuentran unidos por una imaginaria línea recta. Con respecto a los tres pares de electrones que constituyen el triple enlace, es muy probable que un par se encuentre en un determinado instante dentro de una región de forma oval que rodea a los dos núcleos de carbono, mientras que el segundo par probablemente se localice dentro de dos regiones en forma de salchicha colocadas arriba y abajo de los núcleos de carbono, y en forma semejante, el tercer par de electrones ocupa regiones en forma de salchicha, dispuestos al frente y atrás de los núcleos de carbono. Estos dos últimos pares de electrones están moderadamente "expuestos", y como es de esperarse por analogía con los alquenos, permiten al acetileno (o cualquier otro alquino) comportarse, en algunas transformaciones químicas, como una base de Lewis (donadora de electrones). (Véase la Pág. 35.)

7. Reacciones comunes a los alquenos y alquinos. Muchas de las reacciones de alquenos y alquinos son cualitativamente semejantes, pero cuantitativamente diferentes. Estas reacciones se estudiarán en esta sección. Aquellas reacciones que son exclusivas para los alquenos o para los alquinos se describen en secciones subsecuentes.

7.1 *Oxidación.* Fundamentalmente hay tres diferentes tipos de reacciones de oxidación de olefinas y acetilenos. Cada uno será estudiado por separado.

(a) COMBUSTIÓN. Las olefinas se queman en el aire con llama luminosa. La no-saturación de la molécula determina un mayor porcentaje de carbono en la olefina del mismo número de átomos de

$$2\,C_nH_{2n} + 3n\,O_2 \longrightarrow 2n\,CO_2 + 2n\,H_2O$$

carbono, y las partículas calientes de carbono en la llama son las que le confieren mayor luminosidad.

Cuando se quema con oxígeno el acetileno, produce una llama intensamente caliente, y el soplete oxiacetilénico se usa mucho para soldar o cortar acero.

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

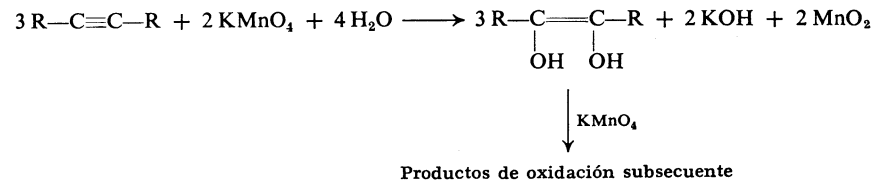
(b) PRUEBA DE BAEYER PARA INSATURACIONES. Una solución diluida de permanganato de potasio de color púrpura oxidará un alqueno o un alquino. Así como el hidrocarburo no saturado se oxida, el ion permanganato se reduce, perdiendo el color púrpura, formándose un precipitado café pardusco de dióxido de manganeso. Ya que en esta reacción hay fuertes cambios de color, y como los hidrocarburos saturados son inertes a las soluciones diluidas de permanganato de potasio, esta sencilla "reacción de tubo de ensaye" proporciona un conveniente medio para distinguir entre hidrocarburos saturados y no-saturados. Al método se le conoce como *la prueba de Baeyer para insaturación,* en honor del químico que por primera vez señaló la utilidad de la reacción para el análisis cualitativo orgánico.

La química de la reacción es compleja. Por ejemplo, una solución diluida de permanganato de potasio convierte al etileno en etilenglicol, un alcohol dioxihidrílico que se usa como anticongelante en los radiadores de automóviles.

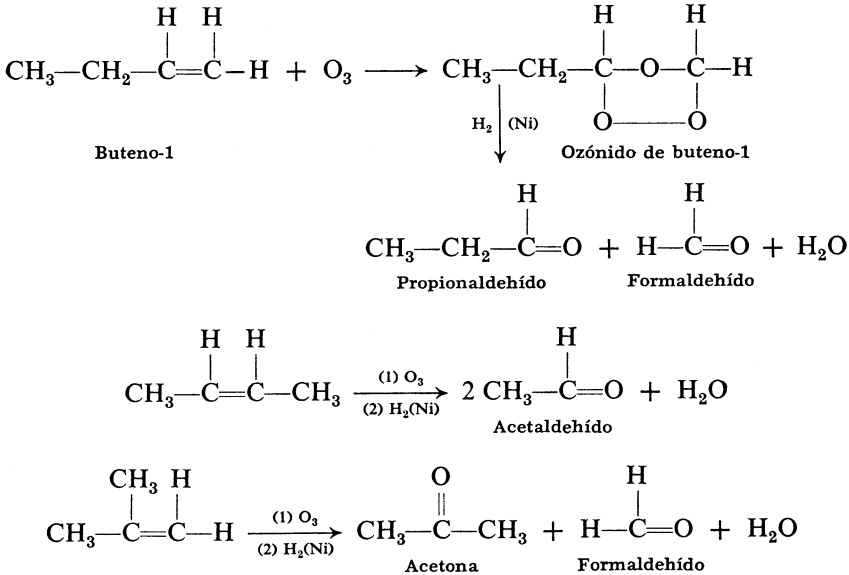
$$3\,H_2C{=}CH_2 + 2\,MnO_4^- + 4\,H_2O \longrightarrow 3\,H_2C(OH){-}CH_2(OH) + 2\,OH^- + 2\,MnO_2$$

Sin embargo, la formación de etilenglicol representa un primer paso en la oxidación del etileno. Las etapas siguientes en este proceso de oxidación dan una serie de productos (véase el Cap. 6) que pueden terminar en el ácido oxálico o el anhídrido carbónico.

Probablemente un alquino da un glicol no-saturado como producto inicial, pero también éste experimenta una oxidación a mayor velocidad. Resultando una mezcla de productos.



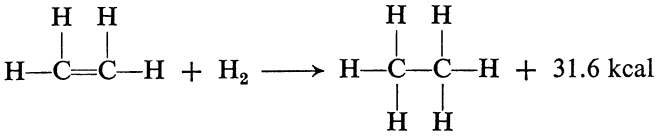
(c) OZONOLISIS. Muchos compuestos orgánicos naturales contienen grupos etilénicos. Como algunos de estos grupos son esenciales para la medicina y la industria, es importante determinar totalmente sus estructuras. Una parte necesaria para aclarar la estructura puede ser la determinación de la posición de un grupo olefínico. La "ozonización" es un medio conveniente para *localizar la posición del doble enlace*. Una olefina se une con el ozono y forma un ozónido, el cual, después de ser hidrolizado y reducido, forma dos moléculas de aldehídos o cetonas (véase el Cap. 8), sustancias que pueden identificarse fácilmente. Como no hay dos olefinas diferentes que dan la misma composición de aldehídos o cetonas, este método es único para localizar la posición de un enlace olefínico. Como ejemplo puede mencionarse la aplicación del procedimiento de ozonización total a los tres isómeros del butileno.



Aunque el ozono atacará a un grupo acetilénico, la reacción es de poco uso práctico y no será discutida más.

7.2 *Hidrogenación catalítica.* En presencia de un catalizador

como el platino o el níquel, las olefinas adicionan hidrógeno y forman parafinas con desprendimiento de calor.

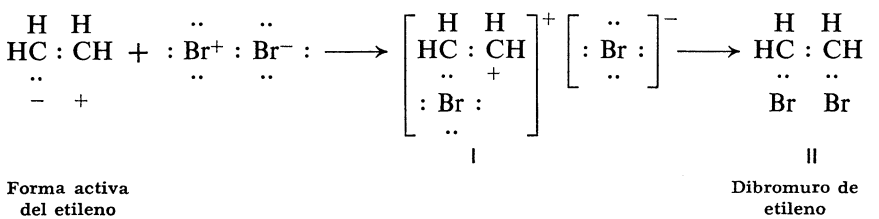


Como se mencionó previamente (Pág. 74), la hidrogenación controlada de un alquino para producir un alqueno, puede usarse como un método de síntesis.

7.3 *Reacciones iónicas de adición.* La adición de halógeno y ácidos halogenhídricos a un alqueno o alquino se considera como un proceso esencialmente iónico, particularmente cuando se usa en medio polar. Ya que los alquenos o los alquinos se comportan como bases de Lewis (Pág. 35), el paso inicial de estas reacciones de adición consiste en la combinación de un compuesto no-saturado con un ácido de Lewis.

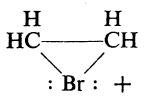
(a) ADICIÓN DE REACTIVOS SIMÉTRICOS (CLORO Y BROMO).

I. *Etileno.* El dibromuro de etileno, un componente importante de las mezclas con tetraetil de plomo usado en la gasolina, se obtiene pasando etileno a través del bromo. Se ha pensado que cuando la molécula de bromo entra en contacto con las moléculas del etileno, las fuerzas electrónicas dentro de las dos moléculas se manifiestan con gran actividad, debido a la proximidad de las sustancias, y ambas moléculas quedan definitivamente polarizadas. Bajo estas condiciones el átomo positivo de bromo puede aceptar electrones del átomo de



carbono que lleve la carga negativa en una molécula activada electrónicamente. El átomo negativo que después de la formación del compuesto I,[3] puede llamarse un ion bromuro, se une entonces al átomo

[3] Otra estructura de resonancia que contribuye al estado I tiene la siguiente estructura:



Este ion positivo se conoce como un ion "bromonio". En la Pág. 87, se exponen más detalles sobre la teoría de la resonancia.

de carbono positivo originando al dibromuro de etileno (II). En el producto final (II), ambos átomos de bromo están unidos a los átomos de carbono por enlaces covalentes y ninguno de ellos está ionizado. Un punto en apoyo de esta interpretación de la reacción que se obtiene el clorobromuro de etilo, $CH_2Br—CH_2Cl$, así como el bromuro de etileno, si se permite que el etileno y el bromo reaccionen en una solución de cloruro de sodio. En lugar de los iones bromuros, los iones cloruros se unen al átomo de carbono positivo en una parte de las moléculas.

II. *Acetileno.* El producto inicial formado por la adición de bromo al acetileno es el 1,2-dibromo-etileno, siendo posible detener la reacción en este punto con tal de que la concentración de bromo sea baja. La continuación de la reacción con nuevas cantidades de bromo produce el tetrabromuro de acetileno.

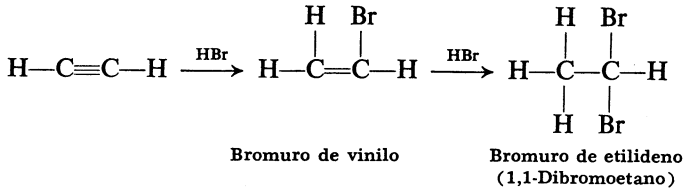
$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{1,2-Dibromoetileno}}{\overset{H\ \ H}{BrC{=}CBr}} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{Tetrabromuro de acetileno (1,1,2,2-Tetrabromoetano}}{\overset{H\ \ H}{\underset{Br\ \ Br}{BrC{-}CBr}}}$$

El cloro se adiciona a los alquenos y alquinos en una forma semejante, pero el yodo no tiene esta propiedad. El flúor entra en reacción vigorosamente con los hidrocarburos no-saturados, generalmente volviéndose incontrolable; los alquenos y alquinos se degradan a moléculas más pequeñas, tales como el bromuro de etileno y el tetrafluoruro de carbono (CF_4).

(b) ADICIÓN DE REACTIVOS NO-SIMÉTRICOS (ÁCIDOS HALOGENHÍDRICOS). El etileno adiciona ácido bromhídrico y otros ácidos halogenhídricos para formar haluros de alquilo. Evidentemente el protón se agrega al carbono negativo de la molécula polarizada y el ion bromuro se une al carbono positivo.

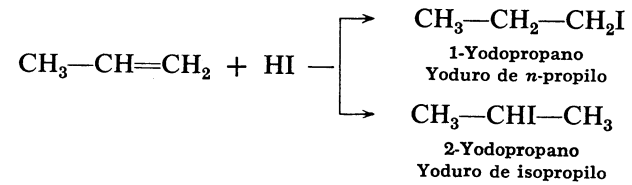
$$\underset{\underset{-}{\cdot\cdot}}{\overset{H}{HC}} : \underset{+}{\overset{H}{CH}} + H^+ + Br^- \longrightarrow \left[\begin{matrix} H & H \\ HC & C \\ H & H \end{matrix}\right]^+ \left[\begin{matrix} \cdot\cdot \\ :Br: \\ \cdot\cdot \end{matrix}\right]^- \longrightarrow \underset{\text{Bromuro de etilo}}{\overset{H\ \ H}{\underset{H\ \ H}{H{-}C{-}C{-}Br}}}$$

La adición de una molécula de ácido bromhídrico al acetileno da el bromuro de vinilo. Como el bromuro de vinilo también es un alqueno, puede adicionar una segunda molécula de ácido bromhídrico formando el bromuro de etilideno. En la siguiente sección se da una explicación de la dirección de la reacción de adición.

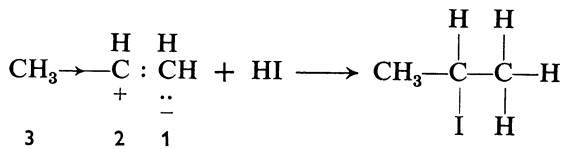


(c) REGLA DE MARKOWNIKOFF. La adición de ácidos halogenhídricos es común a los alquenos y alquinos en general. Por ejemplo, al adicionarse un ácido, tal como el ácido yodhídrico, al propileno, pueden formarse dos productos isómeros aunque sea en muy diferentes cantidades. Después de hacer un estudio cuidadoso de la adición de los ácidos a las olefinas asimétricas, Markownikoff (1870) formuló la regla de que el grupo negativo del ácido se une al átomo de carbono que tiene el menor número de hidrógenos. En la adición del HI al propileno, se forma casi exclusivamente yoduro de isopropilo.

La fórmula electrónica del propileno permite dar una explicación del fenómeno descrito por al regla de Markownikoff. Ya hemos visto (Pág. 61) que un radical metilo es menos electronegativo que el hidró-

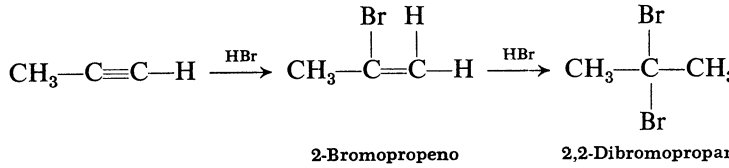


geno (es decir, que libera electrones con más facilidad). Así el átomo de carbono (carbono 2) al que está unido el radical metilo tiene una densidad electrónica mayor que la usual, y en esta forma repele los



electrones del doble enlace hacia el carbono 1, este tipo de interacción se denomina un efecto inductivo. En consecuencia el protón del ácido yodhídrico es atraído hacia el carbono 1 y el ion yoduro hacia el carbono central. En los capítulos posteriores se encontrarán otras aplicaciones de las reglas de Markownikoff.

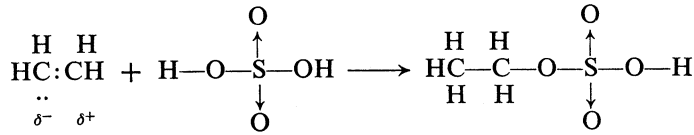
Ya antes se dio un ejemplo de la aplicación de la regla de Markownikoff a una reacción de adición a un acetileno, o sea la adición de dos moléculas de ácido bromhídrico al acetileno. En una reacción de adición semejante con el propino, se necesita aplicar la regla de Markownikoff en ambas etapas de la reacción.



2-Bromopropeno 2,2-Dibromopropano

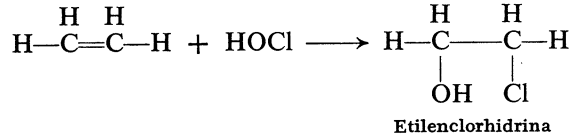
8. Otras reacciones de adición de los alquenos. Hay determinadas reacciones de adición de los alquenos que no suceden con los alquinos, o con los alquinos no tienen suficientes aplicaciones para atraer la atención de los estudiantes.

8.1 *Adición de ácido sulfúrico.* Las olefinas son absorbidas por el ácido sulfúrico formándose sulfatos ácidos de alquilo. Esta reacción es de importancia en la fabricación de ciertos alcoholes, Pág. 139.

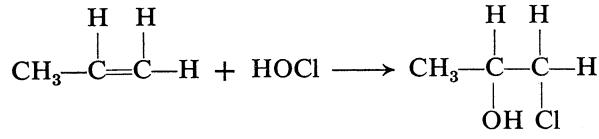


Sulfato ácido de etilo
o ácido etilsulfúrico

8.2 *Adición de ácido hipocloroso.* En las reacciones de adición el ácido hipocloroso y otros ácidos hipohalogenados se comportan como si fueran un radical oxhidrilo negativo y un ion halógeno positivo, por ejemplo,

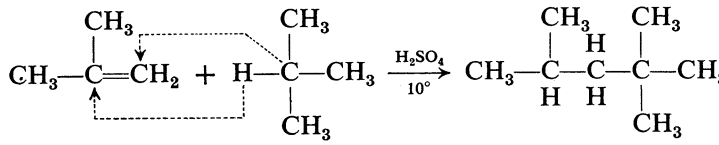


Etilenclorhidrina



Propilenclorhidrina

8.3 *Adición de alcanos-alquilación.* El isobutileno puede convertirse en isooctano por adición de isobutano actuando el ácido sulfúrico como catalizador. Este proceso, conocido como "alquilación", y otras



Isooctano

reacciones similares a él, son utilizados extensamente en las refinerías de petróleo para producir combustibles de alta calidad.

8.4 *Adición de monocloruro de azufre (preparación del gas mostaza).* El etileno y el monocloruro de azufre producen el poderoso agente vesicante conocido como "gas mostaza", que se utilizó en la Primera Guerra Mundial como gas asfixiante. En realidad es un líquido, p.eb. 217°, pero pequeñas cantidades de su vapor en el aire son sumamente tóxicas.

$$2\,CH_2{=}CH_2 + S_2Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\beta \quad \alpha \quad\quad \alpha' \quad \beta' \\ \text{Sulfuro de } \beta,\beta'\text{-diclorodietilo}}}{Cl{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}S{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}Cl} + S$$

8.5 *El efecto de peróxido en la adición de bromuro de hidrógeno.* En una típica reacción de adición el ácido bromhídrico se une a un alqueno asimétrico según la regla de Markownikoff, sin embargo, la presencia de peróxido cambia la dirección de la reacción de adición. La explicación de este fenómeno depende del cambio en el mecanismo de la reacción provocado por el peróxido. Mientras que las reacciones de adición usuales son de naturaleza iónica, el peróxido puede iniciar una reacción en cadena de radicales libres, la que se efectúa a una velocidad mayor que la reacción convencional de adición iónica. Como consecuencia del mecanismo de la reacción en cadena de radicales libres se invierte la dirección de la reacción de adición del ácido bromhídrico a la olefina.

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{adición iónic}]{\text{reacción de}} CH_3{-}\overset{Br}{\overset{|}{C}}H{-}CH_3$$

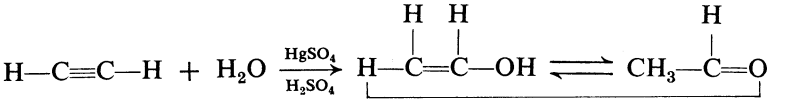
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[\substack{\text{reacción en cadena} \\ \text{de radicales libres}}]{\text{peróxido presente}} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Br$$

Deberá enfatizarse que sólo el ácido bromhídrico entre todos los ácidos halogenhídricos muestra un efecto de peróxido en las reacciones de adición. También debe señalarse que el efecto de peróxido no actúa en todos los casos de adición de ácido bromhídrico a un alqueno. Por ejemplo, la adición del ácido bromhídrico al isobutileno produce el bromuro de ter-butilo, aunque se añada un peróxido a la mezcla de reacción.

9. Otras reacciones de adición de alquinos. Así como hay ciertas reacciones de adición más o menos características de los alquenos, así hay ciertas reacciones de adición que son importantes para los

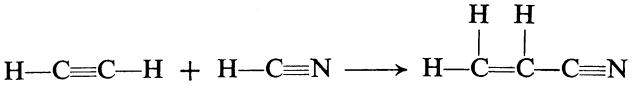
alquinos, pero que carecen de importancia para los alquenos o éstos no reaccionan.

9.1 *Hidratación.* La estrecha semejanza entre los nombres de "acetileno" y "ácido acético" indica que las dos sustancias pueden estar emparentadas; señalaremos aquí que el ácido se fabrica en realidad a partir del acetileno (Pág. 213). El paso inicial del proceso consiste en la adición de agua al acetileno formando acetaldehído. La reacción es catalizada por el ácido sulfúrico y el sulfato mercúrico.

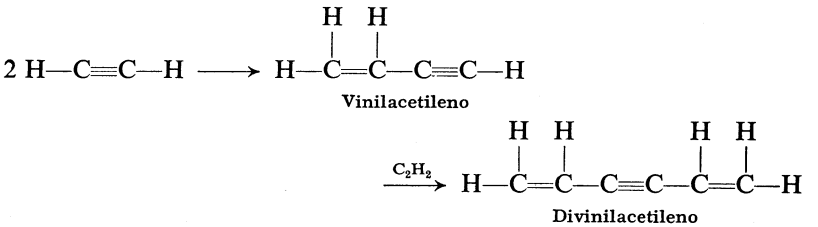


Formas tautómeras del acetaldehído
(véase la Pág. 177)

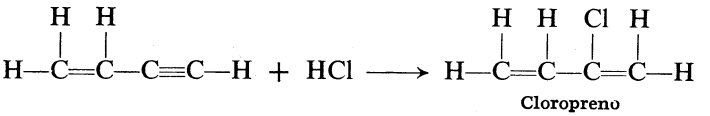
9.2 *Preparación del acrilonitrilo.* La adición del ácido cianhídrico al acetileno puede efectuarse con la ayuda de un catalizador de cianuro de bario y carbón. Esta reacción produce al acrilonitrilo, el cual se usa para fabricar la fibra sintética llamada orlón y también se copolimeriza con el butadieno formando un hule sintético del tipo Buna-N. Las reacciones de polimerización se discuten en la Pág. 88.



9.3 *Dimerización y trimerización del acetileno.* La introducción del acetileno en una solución de cloruro cuproso y de amonio da lugar a la formación del vinilacetileno, divinilacetileno y otros productos de mayor peso molecular.



El vinilacetileno es una sustancia de gran importancia industrial, ya que se combina con el ácido clorhídrico formando el 2-clorobutadieno-1,3 (cloropreno). El hule sintético de tipo neopreno se produce por polimerización del cloropreno.



Cuando el acetileno se pasa a través de un tubo caliente conteniendo un catalizador apropiado se convierte en trimerocíclico, conocido como benceno (véase la Pág. 109). Aunque esta reacción no tiene importancia industrial, es interesante porque constituye la unión entre los hidrocarburos alifáticos y los aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos se estudiarán más detalladamente en el siguiente capítulo.

9.4 *Preparación de la Lewisita.* Durante la Primera Guerra Mundial la Oficina de Guerra Química de los Estados Unidos estudió la adición del tricloruro de arsénico al acetileno. La reacción forma la Lewisita, que es gas asfixiante que levanta ampollas en la piel y es un poderoso irritante de los ojos y de los pulmones.

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + AsCl_3 \xrightarrow{HgCl_2} H{-}\underset{\text{Lewisita}}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{=}\overset{H}{\overset{|}{C}}}{-}AsCl_2$$

10. Carácter ácido del acetileno y acetilenos monosustituidos. Un átomo de hidrógeno unido al carbono que lleve un triple enlace de un alquino resulta débilmente ácido. Un hidrocarburo del tipo H—C≡CR puede compararse con el ácido cianhídrico H—C≡N. Cada una de estas sustancias tiene el grupo H—C≡, y ambas son capaces de formar sales metálicas. Para la preparación de acetiluros metálicos se hace reaccionar el hidrocarburo con una solución amoniacal de una sal metálica, usualmente cloruro cuproso o nitrato de plata amoniacal.

$$2\,RC{\equiv}CH + Cu_2Cl_2 + 2\,NH_4OH \longrightarrow 2\,RC{\equiv}C{-}Cu + 2\,NH_4Cl + 2\,H_2O$$

$$RC{\equiv}CH + AgNO_3 + NH_4OH \longrightarrow RC{\equiv}C{-}Ag + NH_4NO_3 + H_2O$$

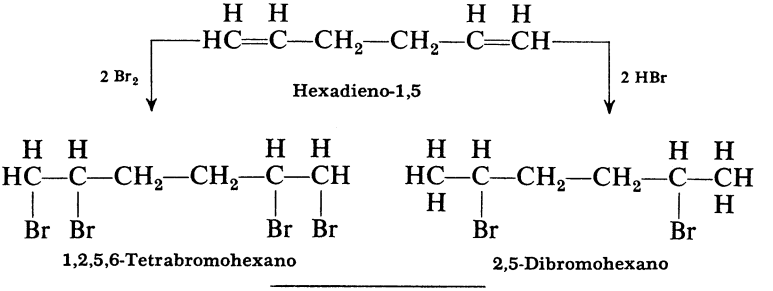
Los acetiluros metálicos son insolubles y pueden separarse de la solución por filtración. Las sales secas son explosivas.

El mismo acetileno tiene dos átomos de hidrógeno ácidos, y cuando se le burbujea a través de una solución amoniacal de cloruro cuproso se forma un precipitado de acetiluro cuproso Cu—C≡C—Cu. Por lo contrario, los hidrocarburos acetilénicos del tipo R—C≡C—R no tienen átomos de hidrógeno ácido y no dan precipitados con los iones metálicos. Por lo tanto, la reacción con el cloruro cuproso amoniacal distingue con facilidad los alquinos de la fórmula RC≡CR de los de fórmula RC≡CH.

11. Compuestos que tienen dos o más enlaces dobles o triples. Cuando un hidrocarburo contiene dos o más enlaces múltiples, puede mostrar un cambio profundo en sus propiedades químicas si sus enlaces múltiples están conjugados. Por otra parte, cuando los enlaces

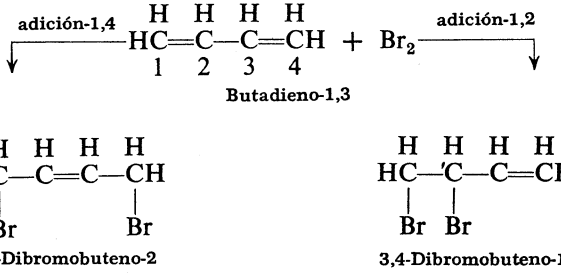
múltiples están aislados, el compuesto no-saturado muestra las propiedades olefínicas y acetilénicas normales.

11.1 *Características normales de enlaces múltiples aislados.* Cuando una molécula contiene dos o más enlaces dobles o triples separados cuando menos por un grupo metileno (—CH_2—), los enlaces reaccionan en la forma convencional; cada uno de ellos actúa por separado. Por ejemplo, el hexadieno-1,5, adiciona bromo o ácido bromhídrico como si fuera un simple alqueno (excepto por las cantidades de materiales involucradas).



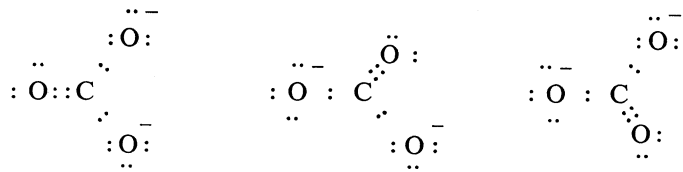
11.2 *Dienos conjugados.* La presencia de un sistema alternado de enlaces sencillos y dobles entre los átomos de carbono de una cadena le confiere al hidrocarburo no-saturado ciertas propiedades especiales.

(a) REACCIONES DE ADICIÓN-1,4. En la adición de bromo al butadieno-1,3, un dieno conjugado, es posible que la primera molécula del halógeno se una al primero y al segundo átomo de carbono del dieno o al primero y al cuarto átomo de carbono. El primer tipo de reacción se conoce como adición-1,2 y el segundo como adición-1,4; usualmente predomina el último.



La posibilidad de que los reactivos se adicionen en 1,4 a los dienos conjugados, tiene una gran importancia teórica y práctica y representa una típica propiedad química de todos los hidrocarburos conjugados poli-insaturados.

(b) INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE LA RESONANCIA. Para explicar cómo puede ocurrir una reacción de adición-1,4, es necesario usar la teoría de la resonancia. Esta es aplicable tanto a compuestos orgánicos como inorgánicos, para comprender el importante fenómeno de deslocalización electrónica que se manifiesta en aquellas moléculas (incluyendo iones) que pueden representarse por dos o más fórmulas estructurales que tienen aproximadamente igual contenido de energía difiriendo sólo en las posiciones de los electrones. El ion carbonato constituye un buen ejemplo de este principio.



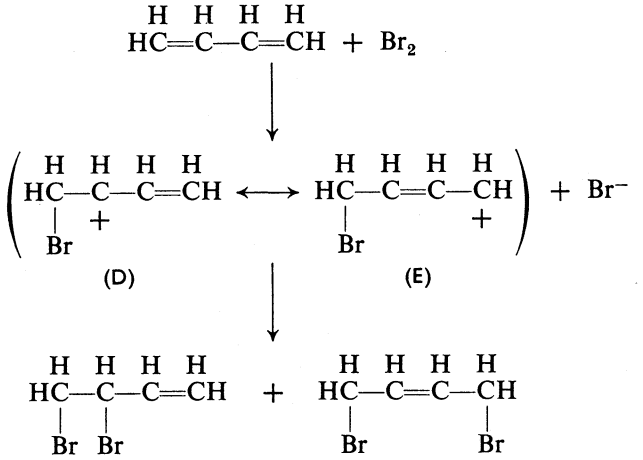
(A) (B) (C)

Las fórmulas A, B y C tienen la misma distribución de los átomos de carbono y oxígeno, pero diferentes distribuciones de los electrones. En las fórmulas aquí escritas, cualquiera de los tres átomos de oxígeno puede estar unido al carbono por un doble enlace covalente y cualquiera de los dos átomos de oxígeno puede llevar las cargas negativas. Según el principio de la resonancia, las dos cargas negativas son compartidas igualmente por los tres átomos de oxígeno; y, de la misma manera, cada átomo de oxígeno participa igualmente en el doble enlace covalente. Por lo tanto, el estado actual del ion carbonato no puede expresarse correctamente por ninguna de las tres fórmulas anteriores y deberá representarse por algún tipo intermedio de fórmula híbrida en la que se uniforme la distribución electrónica sobre el ion. Hasta ahora no se ha encontrado ningún método sencillo para dibujar sobre el papel esta condición del ion. Sin embargo, cuando recordamos que los electrones están rodeados por campos eléctricos, es fácil concebir una distribución equilibrada de estos campos sobre el ion carbonato.

La resonancia también afecta la distancia entre los átomos del sistema en resonancia. Un átomo de carbono y uno de oxígeno unidos por un enlace covalente sencillo tienen una distancia interatómica entre los centros de los átomos de 1.43 Å, mientras que la distancia de enlace para un doble enlace covalente entre estos dos átomos es de 1.22 Å. En la fórmula anterior para el ion carbonato se ha exagerado esta diferencia en la distancia del enlace con el propósito de hacerla resaltar. Las medidas experimentales de las distancias interatómicas en el ion carbonato muestran que todos los átomos de oxígeno

están equidistantes (1.31 Å).[4] La observación experimental de que la distancia carbono-oxígeno es intermedia entre la distancia del enlace sencillo (1.43 Å) y la distancia del doble enlace (1.22 Å) apoya a la teoría de la resonancia.

Ya se ha mencionado que la adición de bromo a un alquino es un proceso iónico de dos pasos (Pág. 79). En la adición de bromo el butadieno-1,3, la transferencia de un ion de bromo positivo de la molécula de bromo al dieno da un ion que puede describirse como un híbrido de resonancia al que contribuyen las dos estructuras principales, (D) y (E). Siendo fácil visualizar que en el segundo paso de la reacción de adición, el ion bromuro puede adicionarse al segundo o al cuarto átomo de carbono del butadieno original. La observación de que predomina la adición-1,4 puede explicarse, cuando menos en parte, por la mutua repulsión de los dos átomos de bromo.

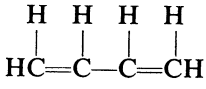


(c) POLIMERIZACIÓN. Más de la mitad de las industrias químicas de los Estados Unidos de Norteamérica incluyen, cuando menos parcialmente, un proceso de polimerización. Una multitud de productos desde biberones para niño hasta carrocerías para automóvil o invernaderos se fabrican con materiales plásticos (polímeros). La polimerización consiste en la combinación química de un gran número de moléculas de determinado tipo, llamadas monómeros, formando una molécula gigante denominada polímero. El tipo de polimerización que se caracteriza por la eliminación de una molécula pequeña, como el agua, como un subproducto, se llama polimerización por condensación. La combinación n unidades del monómero por el

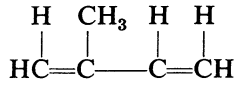
[4] En la Pág. 21 se presentó una tabla de radios atómicos. La distancia de enlace se obtiene sumando los dos radios involucrados en el enlace.

proceso de adición formando una sola molécula gigante, se conoce como polimerización por adición. Este es el tipo de polimerización al que en este capítulo se le da más importancia. La inversa de la polimerización, la disociación de una molécula gigante en n unidades de monómeros por un proceso químico o térmico, se conoce como despolimerización. En muchas reacciones de polimerización por adición de importancia económica, se usan dienos conjugados como monómeros, consistiendo el proceso de polimerización en una serie de reacciones de adición-1,4 de una molécula de monómero con otras.

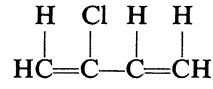
Los tres más importantes dienos conjugados que actúan como monómeros son el butadieno-1,3, 2-metilbutadieno-1, 3(isopropeno),



Butadieno-1.3

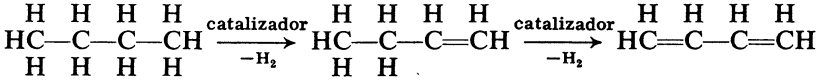


Isopreno



Cloropreno

y 2-clorobutadieno-1,3 (cloropreno). El isopreno se ha obtenido por la destilación destructiva del hule, cuyas moléculas gigantes contienen un gran número de unidades isopreno. Además, la polimerización del isopreno con un poco de sodio metálico como catalizador, proporciona un compuesto similar al hule. El isopreno no puede obtenerse ni aun en grandes cantidades a bajo costo, por lo que se le ha sustituido por el butadieno-1,3, que se puede obtener por pirólisis del butano en las investigaciones para producir hules sintéticos. La deshidrogenación del butano obtenido del petróleo y del gas natural proporciona una fuente del butadieno-1,3 en casi cualquier cantidad deseada, y se ha demostrado que un copolímero del butano y el estireno (Buna-S[5]) es un hule sintético de una calidad muy satisfactoria para ser utilizada



Butano Buteno Butadieno-1,3

en la fabricación de llantas para automóvil. El acrilonitrilo, Pág. 84, y el butadieno dan un copolímero llamado "Buna-N", el cual es superior al hule natural en las pruebas de envejecimiento y de resistencia a la abrasión.

[5] Los hules Buna contienen butadieno polimerizado con sodio (Na). La letra *S* en el nombre "Buna-S" se refiere al estireno, feniletileno, $C_6H_5CH{=}CH_2$.

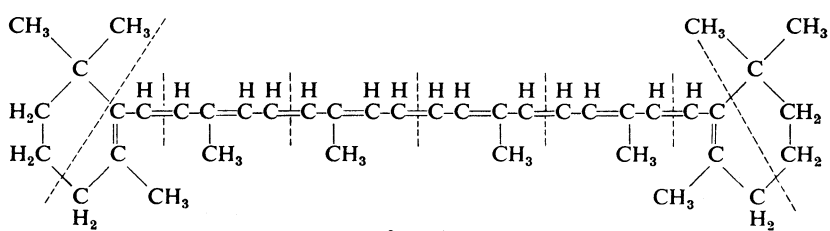
Se sabe que los dobles enlaces en el hule tienen la configuración *cis*, mientras que los métodos comunes de polimerización del isopreno forman la disposición *trans*, que es más estable (véase la Pág. 278 para una discusión sobre la isomería *cis*, *trans*). Sin embargo, el uso del litio como catalizador en la polimerización del isopreno proporciona el *cis*-polisopreno.

No debe concluirse por la discusión anterior que sólo los dienos conjugados pueden experimentar polimerización por adición. Aun el más sencillo de todos los alquenos, el etileno, se polimeriza por adición en presencia de un catalizador y bajo las condiciones de reacciones más apropiadas, formando el polietileno.

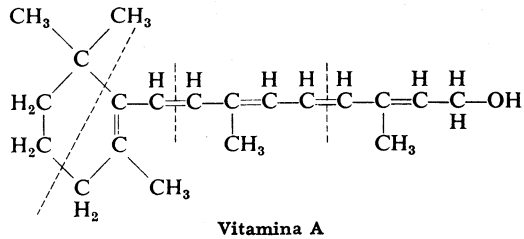
11.3 *Productos naturales.* Los polialquenos o poliolefinas son bastante frecuentes en los productos naturales. Ya hemos visto que el hule es una de estas sustancias, pues es un polímero de la diolefina isopreno. Como ejemplos adicionales de poliolefinas pueden citarse los pigmentos poliénicos de las zanahorias, tomates, maíz amarillo, pimientos morrones y otras frutas y vegetales. Estos pigmentos, lo mismo que el hule, están relacionados con el isopreno. En realidad la unidad de isopreno es una de las importantes "unidades estructurales" de la naturaleza y aparece no sólo en los compuestos que acabamos de mencionar, sino también en los terpenos, en algunas de las vitaminas, en los principios cardiotónicos, en las hormonas sexuales, en los esteroles y en otros productos naturales.

(a) PIGMENTOS POLIÉNICOS. Las sustancias colorantes de las zanahorias, los tomates, etc., pueden extraerse por medio del alcohol u otros disolventes y adsorción del pigmento sobre óxido de magnesio, alúmina u otros adsorbentes apropiados, haciendo pasar la solución a través de un tubo lleno con el adsorbente. En este proceso los diferentes pigmentos producen una serie de zonas diferentes dentro del tubo y las diferentes porciones coloreadas pueden separarse mecánicamente. La extracción (elución) con alcohol de las partes separadas da soluciones de los diferentes pigmentos, cuyas concentraciones se determinan entonces por la intensidad de su absorción de la luz en determinadas regiones del espectro. Este procedimiento, conocido como "adsorción cromatográfica", es particularmente valioso para el aislamiento de los pigmentos.

(b) VITAMINA A. El β-caroteno es la sustancia que da el color naranja-amarillento a los huevos, la mantequilla, las zanahorias y otros productos animales y vegetales. Siendo evidente que es el precursor de la vitamina A. La ruptura de una molécula de caroteno en su punto medio y la subsecuente adición de agua a cada mitad de la



β-caroteno



Vitamina A

molécula de caroteno proporciona dos moléculas de vitamina A. Esta transformación tiene lugar en el cuerpo de los animales. La vitamina A, anteriormente conocida como factor liposoluble A, es esencial para la vida y el crecimiento. Una dieta deficiente en esta vitamina pronto conduce a una enfermedad ocular, la xeroftalmía, y a un aumento de susceptibilidad a las infecciones. En las fórmulas anteriores, las unidades de isopreno se indican mediante rayas.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba las fórmulas estructurales para todos los alquenos isómeros que contengan cinco átomos de carbono en la molécula. Nombre cada alqueno como un derivado del etileno (sistema derivado) y también de acuerdo al sistema U.I.Q.P.A.

2. Escriba las fórmulas estructurales para todos los posibles alquinos que contengan cinco átomos de carbono en la molécula. Nombre cada hidrocarburo como un derivado del acetileno y también de acuerdo al sistema de nomenclatura U.I.Q.P.A.

3. Si un experimento de laboratorio sobre la deshidratación de alcohol etílico da 3 1. de etileno (temperaturas y presión estándar) a partir de 10 g de alcohol, ¿qué porcentaje del rendimiento teórico se obtendrá?

4. Si la adición de bromo a 5 lt de etileno (temperaturas y presión estándar) da 30 g de dibromuro de etileno, ¿cuál es el porciento de rendimiento?

5. Escriba ecuaciones que demuestren cómo puede convertirse el propileno en:

   (*a*) propano
   (*b*) bromuro de isopropilo
   (*c*) 1,2-dibromopropano
   (*d*) bromuro de *n*-propilo
   (*e*) propilenclorhidrina
   (*f*) propino.

6. ¿Cuál es la estructura de un alqueno que da al ozonizarlo?

7. Determinado hidrocarburo gaseoso tiene una densidad específica de 1.69 comparada con la del oxígeno. Forma un precipitado rojizo cuando se le burbujea a través de una solución amoniacal de cloruro cuproso. ¿A qué hidrocarburo corresponden estos datos?

8. Una muestra de *n*-pentano está contaminada con un pequeño porcentaje de penteno-1. ¿Qué método (o métodos) pueden emplearse para eliminar el penteno-1 y obtener un espécimen puro de *n*-penteno?

9. ¿Cómo puede distinguirse el butino-1 de su isómero el butadieno-1,3?

10. Escriba ecuaciones para la síntesis de:

    (*a*) 1,2-dibromobutano a partir del alcohol *n*-butílico
    (*b*) etilenclorhidrina a partir del alcohol etílico
    (*c*) 2,3-dimetilbutano a partir del propileno.

11. Escriba ecuaciones que muestren cómo puede prepararse el propileno a partir del alcohol *n*-propílico, del alcohol isopropílico, del bromuro de *n*-propilo, del bromuro de propileno.

12. Escriba las ecuaciones de las reacciones por las cuales es posible preparar el:

    (*a*) propino a partir del propeno
    (*b*) propino a partir del acetileno
    (*c*) bromuro de etilideno a partir del acetileno
    (*d*) isoctano a partir del isobutileno
    (*e*) acetaldehído a partir del acetileno
    (*f*) cloropreno a partir del acetileno
    (*g*) acrilonitrilo a partir del acetileno.

13. ¿Qué se entiende por el término adición en 1,4? ¿Qué productos se forman por la adición en 1,4 del bromo de butadieno-1,3?

14. Defina o describa cada una de las siguientes palabras o términos: polimerización por adición, polimerización por condensación, despolimerización, monómero, polímero.

15. Escriba las principales estructuras de resonancia para cada uno de los siguientes iones o moléculas:

    (*a*) ion carbonato
    (*b*) el ion intermedio formado por la adición de Br^+ al butadieno-1,3
    (*c*) ion nitrato
    (*d*) ozono (una estructura contribuyente es $O{=}O{-}\ddot{O}:$).

16. En la adición de ácido bromhídrico al propileno en presencia de un peróxido, los pasos que inician la reacción en cadena son los siguientes:

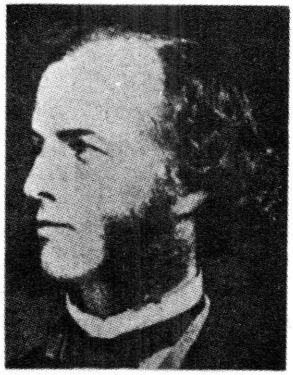
$$R{-}\ddot{O}{-}\ddot{O}{-}R \xrightarrow{\text{calor}} 2R{-}\ddot{O}\cdot$$

(un peróxido)

$$R{-}\ddot{O}\cdot + H{-}\ddot{Br}: \longrightarrow R{-}\ddot{O}{-}H + \cdot\ddot{Br}:$$

¿Cuáles son los dos pasos de propagación de la cadena?

17. Desde el punto de vista de la química orgánica experimental, la preparación de un alqueno por tratamiento de un dihaluro vicinal con zinc es una reacción inútil. ¿Cómo puede explicarse lo anterior?

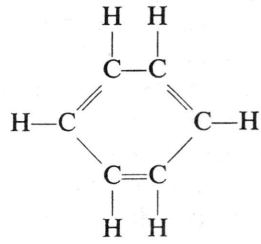


Friedrich August Kekulé[1]

◆◆◆ 4

Hidrocarburos Aromáticos

1. Singulares propiedades químicas del benceno en relación a su fórmula. Entre los productos obtenidos por la destilación del alquitrán de hulla se encuentran el benceno, el tolueno, los xilenos, el naftaleno, el fenol, los cresoles y otras numerosas sustancias pertenecientes a la familia de los compuestos aromáticos. Estos compuestos aromáticos poseen una estructura cíclica y se caracterizan por un tipo especial de insaturación. El benceno, el primer miembro de la familia, se representa con la siguiente fórmula:



Benceno
(Estructura de Kekulé)
(p.f. 5.5°; p.eb. 79.6°)

[1] Friedrich August Kekulé (1829-1896), químico alemán, estudió con Liebig y otros profesores famosos en Alemania, Francia e Inglaterra. Fue profesor, sucesivamente, en Hei-

Los tres enlaces implican un carácter olefínico, sin embargo, el benceno no decolora las soluciones diluidas de permanganato alcalino ni participa con facilidad en reacciones de adición. El benceno está insaturado; y en condiciones apropiadas, una molécula de él, adiciona tres moléculas (seis átomos) de hidrógeno. A pesar de esta insaturación, el benceno tiende principalmente a formar productos de sustitución y no compuestos de adición. En §8, se dan ejemplos de estas reacciones de sustitución.

2. Información sobre la estructura de la molécula del benceno. La determinación estructural de la fórmula del benceno ha sido uno de los problemas importantes de la química orgánica y los esfuerzos realizados para dilucidar esta cuestión, han dado como resultado el descubrimiento de muchos hechos experimentales relativos al comportamiento del benceno y sus derivados. Se han considerado varias de las fórmulas propuestas que satisfagan los hechos observados con el propósito de seleccionar la fórmula que lo represente con más exactitud. Nuestra discusión sobre este tema debe limitarse a las principales líneas de evidencia y algunos detalles de las observaciones experimentales más importantes relacionadas con la estructura del benceno.

2.1 *Análisis y peso molecular.* El benceno contiene 92.3% de carbono y 7.7% de hidrógeno. Las determinaciones de la densidad de su vapor muestran que su peso molecular es 78. Por consiguiente, su fórmula molecular es C_6H_6.

2.2 *Isomería de los derivados del benceno.* Sólo hay un producto de monosustitución del benceno del tipo general C_6H_5X; por ejemplo, sólo hay un bromobenceno C_6H_5Br, sólo un fenol C_6H_5OH, etcétera.

Hay tres isómeros de posición de los productos disustituidos del benceno de fórmula general $C_6H_4X_2$ o C_6H_4XY. Así, el dibromobenceno $C_6H_4Br_2$, existe en tres formas isómeras que se distinguen por los prefijos "orto", "meta" y "para". (Véase la Pág. 99.) De la misma manera hay tres isómeros de posición de los bromofenoles C_6H_4BrOH

2.3 *Hidrogenación del benceno.* Cuando el benceno se hidrogena a presión usando níquel como catalizador, se forma el hexahidrobenceno, C_6H_{12}. Después no hay más absorción del hidrógeno, es decir, una molécula de benceno únicamente adiciona seis átomos de hidrógeno. Un hidrocarburo de cadena lineal de fórmula C_6H_6 adicionaría ocho átomos de hidrógeno para formar el hexano C_6H_{14}. El benceno adiciona sólo seis átomos de hidrógeno. Un hidrocarburo

delberg, Ghent y, finalmente, en Bonn. Kekulé investigó sobre varios tipos de compuestos orgánicos, pero se le recuerda más por su teoría de la "tetravalencia de carbono" y por su fórmula del benceno.

de cadena lineal de fórmula C_6H_6 adicionaría ocho átomos de hidrógeno para formar el hexano, C_6H_{14}. El benceno adiciona sólo seis átomos de hidrógeno y el producto hexahidrobenceno también conocido como "ciclohexano", es muy diferente del *n*-hexano.

2.4 *Análisis del benceno con rayos* X. Desde 1920 se ha obtenido mucha información convincente sobre las estructuras del benceno por medio del análisis con rayos X. Estos experimentos han llevado a la conclusión que todos los seis átomos de carbono del benceno están situados en un mismo plano y que los átomos de hidrógeno, o los grupos sustituyentes unidos a los átomos de carbono están también en el mismo plano. Evidentemente, como los átomos de carbono son equidistantes entre sí, se pueden considerar distribuidos en los vértices de un hexágono regular. La distancia entre los centros de los átomos de carbono adyacentes se ha demostrado que es 1.40Å, y la distancia carbono-hidrógeno es de 1.14Å[2].

3. La teoría de la resonancia y la estructura del benceno. La información que se da en la Sec. 2 demuestra claramente que el benceno posee una fórmula hexagonal. Aun antes de que se acumulara la mayor parte de la información ya citada, Kekulé propuso, en 1865, una estructura que, desde el punto de vista de la moderna teoría de la resonancia, aún es esencialmente válida.

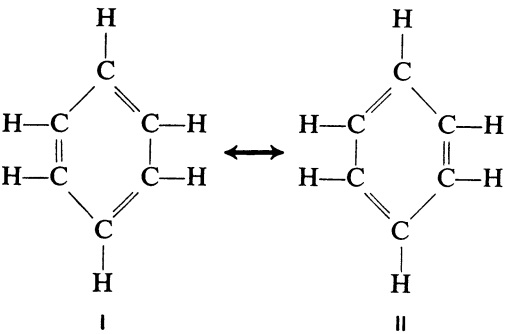
3.1 *Condiciones para la resonancia.* Aunque muchas moléculas se pueden describir adecuadamente con una fórmula estructural sencilla, hay otras, incluyendo el benceno, que se describen mejor como moléculas híbridas que reciben las contribuciones de dos o más estructuras clásicas. Estas moléculas, llamadas híbridos de resonancia, no corresponden a ninguna de las estructuras de resonancia contribuyentes, sino que tienen una estructura intermedia.

Un examen minucioso de la clásica estructura de Kekulé para el benceno nos revela que no explica completamente las propiedades del compuesto como se esbozaron en las Secs. 1 y 2. Por ejemplo, el ciclohexatrieno-1,3,5, debería adicionar al bromo fácilmente, dando positiva la prueba de Baeyer para insaturaciones con una solución diluida de permanganato de potasio y tener dos diferentes tipos de enlaces uniendo sus átomos de carbono. Se conoce que la distancia entre los núcleos de carbono en compuestos, como el etano, que tienen un solo enlace covalente uniendo sus dos átomos de carbono es de 1.54Å. La distancia entre los núcleos carbono en compuestos, tales como el etileno que tienen un doble enlace covalente que une los dos átomos de carbono es 1.34Å. Por lo tanto, en el ciclohexatrieno-1,3,5, la clásica estructura de Kekulé para el

[2] Una unidad Angstrom (Å) es 1×10 cm.

benceno, debería poseer tres enlaces covalentes sencillos, uniendo carbonos y tres enlaces covalentes dobles. Las distancias de los enlaces deberían tener dos valores diferentes 1.54Å para tres de los enlaces uniendo átomos de carbono y 1.34Å para los otros tres. Estas hipótesis químicas y físicas sobre una molécula que tuviera la estructura clásica propuesta por Kekulé son claramente inconsistentes con las propiedades reales del benceno.

Si se considera como un híbrido de resonancia al que contribuyen dos estructuras de Kekulé, entonces, todos los hechos conocidos acerca del benceno encajan dentro de su lugar. El símbolo que generalmente se usa para indicar que una molécula es un híbrido de resonancia al que contribuyen dos o más estructuras clásicas, es una flecha con dos cabezas, que se coloca entre las estructuras contribuyentes.



I II

El símbolo (⟷) para la resonancia no debe confundirse con la doble flecha (⇌) generalmente para indicar un equilibrio. De acuerdo con la teoría de la resonancia *todas* las moléculas del benceno tienen la *misma* estructura que es intermedia entre las estructuras I y II. Evidentemente, eso no quiere decir que algunas moléculas del benceno tienen la estructura I y otras la estructura II, con las dos formas en equilibrio. Cada uno de los enlaces que une los átomos de carbono del benceno es del mismo tipo, y no son enlaces sencillos ni dobles enlaces, sino que más bien son un tipo intermedio de enlace con algunas de las características de los enlaces sencillos y de los dobles. Por ejemplo, la distancia de enlace entre los átomos de carbono en el benceno, es 1.40Å, siendo más larga que la distancia convencional del enlace doble (1.34Å), pero más corta que la distancia convencional del enlace sencillo (1.54Å). También la densidad de la carga negativa (debida a los electrones de valencia) entre los átomos de carbono del benceno es menor que la den-

sidad de la carga negativa entre los átomos de carbono del etileno, pero mayor que la densidad de la carga negativa (densidad electrónica) entre los átomos de carbono del etano.

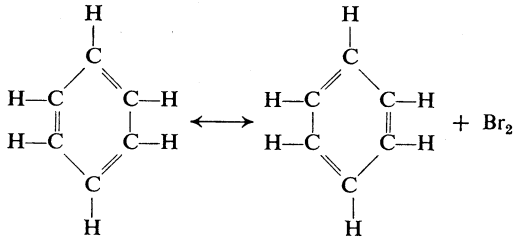
La única diferencia esencial entre las dos estructuras (I y II) que contribuyen al estado verdadero del benceno es la posición de los electrones de valencia. Esto es cierto en cualquier representación de la estructura en términos de la teoría de la resonancia. Una de las principales condiciones para la resonancia es que las estructuras contribuyentes tengan todos los núcleos atómicos en la misma o casi la misma posición relativa. En la Pág. 279 se muestra una representación diferente de la estructura del benceno.

3.2 *Estabilidades relativas de las estructuras que contribuyen a la resonancia.* Rara vez la resonancia alcanza mucha importancia en una molécula a menos que las principales estructuras contribuyentes tengan el mismo o casi el mismo contenido de energía. Exceptuando aquellas moléculas en las que los efectos electrostáticos o geométricos pueden jugar un papel importante, el contenido de energía de una estructura contribuyente depende usualmente del número de enlaces covalentes en la estructura. Las estructuras de resonancia con el mayor número de enlaces covalentes son las estructuras contribuyentes más estables y aportan la mayor contribución a la estructura híbrida. Ya que cada una de las dos estructuras de Kekulé (I y II) que contribuyen al estado del benceno tienen un total de 15 enlaces covalentes de los mismos tipos, está claro que las dos estructuras deberán poseer igual contenido de energía. La resonancia alcanza su máxima importancia en estos casos. Deberá enfatizarse que las más importantes estructuras contribuyentes a la resonancia son aquellas en las cuales cada átomo de hidrógeno tiene dos electrones en su capa de valencia y cada elemento de número atómico 3-9 tiene ocho electrones en su capa de valencia. Esto es lo que se observa en las dos estructuras de Kekulé para el benceno (I y II), ya que cada uno de los átomos de hidrógeno tiene dos electrones en su capa de valencia, y cada uno de los átomos de carbono tiene ocho electrones en su capa de valencia.

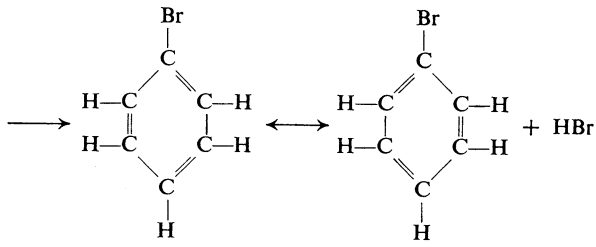
3.3 *Energía de resonancia.* La resonancia siempre tiene el efecto de estabilizar la molécula en la que presenta, por ejemplo, la verdadera molécula híbrida es más estable que cualquiera de las estructuras contribuyentes. La diferencia en la estabilidad de la verdadera molécula híbrida y la de la más estable estructura contribuyente a la resonancia se denomina energía de resonancia[3] de la

[3] Las energías de resonancia pueden determinarse prácticamente con los datos sobre calores de hidrogenación o combustión. Así, la teoría de la resonancia puede, en cierto grado, presentarse en una base cuantitativa. Sin embargo, los detalles de este tratamiento están más allá del campo de un breve curso sobre química orgánica.

molécula. El concepto de energía de resonancia ayuda mucho a explicar las propiedades químicas de las moléculas. Las moléculas tienden a reaccionar en tal forma que ganan o conservan su energía de resonancia. Esto ayuda a explicar el porqué el benceno tiende a reaccionar por sustitución en lugar de por adición. Por ejemplo, no se pierde energía de resonancia cuando el benceno experimenta una reacción de sustitución con el bromo.



Benceno
Molécula en resonancia estable
(energía de resonancia grande)



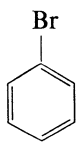
Bromobenceno
Otra estable molécula en resonancia
(energía de resonancia grande)

Si ocurriera una reacción de adición, en lugar de una reacción de sustitución, entonces se perdería energía de resonancia. Bajo condiciones moderadas el benceno reacciona por un proceso de sustitución y así conserva la energía de resonancia. La reacción de adición sólo ocurre bajo condiciones drásticas; es decir, cuando se proporciona mucha energía al sistema reaccionante (en este caso, en forma de irradiación ultravioleta).

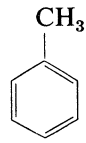
4. Fórmulas y nomenclatura de los derivados del benceno. Las fórmulas de los derivados del benceno se pueden escribir mostrando individualmente cada átomo, pero son de uso más común otras fórmulas simplificadas, basadas en un esquema hexagonal. Se sobreentiende que en cada vértice está situado un átomo de carbono y que cada carbono lleva un átomo de hidrógeno a menos que posea algún sustituyente.

También se entiende que las moléculas así escritas son híbridos de resonancia, pero para ahorrar espacio, sólo se muestra una de las estructuras contribuyentes a la resonancia.

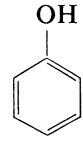
4.1 *Productos de monosustitución.* Por lo que toca a los productos de monosustituidos, las posiciones en el anillo bencénico son todas equivalentes y el radical sustituyente puede escribirse en cualquier vértice del hexágono.



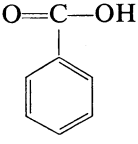
Bromobenceno



Tolueno

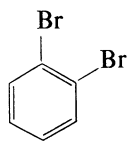


Fenol

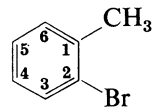


Acido benzoico

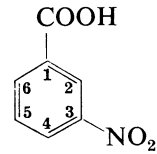
4.2 *Productos de disustitución.* Hay tres isómeros de posición de los productos de disustituidos del benceno. Si los radicales se encuentran en átomos de carbono adyacentes, el producto lleva el prefijo *orto;* si se encuentra en los carbonos primero y tercero, se le llama *meta;* y si se encuentran en carbonos opuestos del hexágono, *para.* Las siguientes fórmulas sirven para ejemplificar lo anterior. El método de Körner que sirve para identificar los isómeros *orto*, *meta* y *para* se explica en §10.



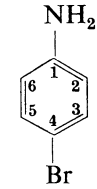
o-Dibromobenceno



o-Bromotolueno



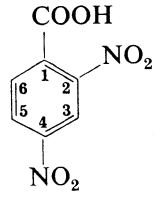
Acido *m*-nitrobenzoico



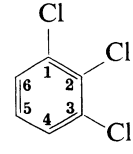
p-Bromoanilina

Un compuesto disustituido puede nombrarse como derivado de un producto monosustituido del benceno, por ejemplo, *o*-bromotolueno, ácido *m*-nitrobenzoico, etc. En este caso se numeran los carbones del anillo a partir del grupo metilo o del carboxilo. Los prefijos *orto, meta* y *para,* sólo se usan para indicar las posiciones relativas de los dos grupos.

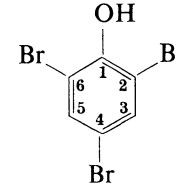
4.3 *Productos de polisustitución.* Los productos de polisustitución del benceno se designan numerando las posiciones en el anillo y especificando la posición ocupada por cada grupo.



Acido 2,4-dinitrobenzoico



1,2,3-triclorobenceno
(vicinal triclorobenceno)

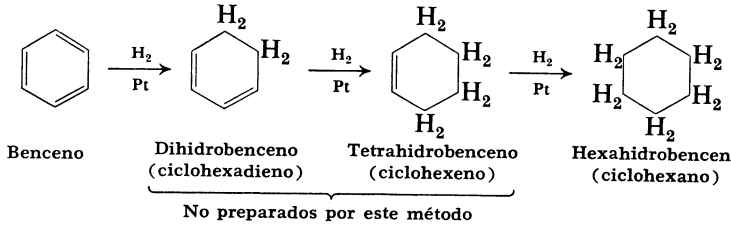


2,4,6-Tribromofenol

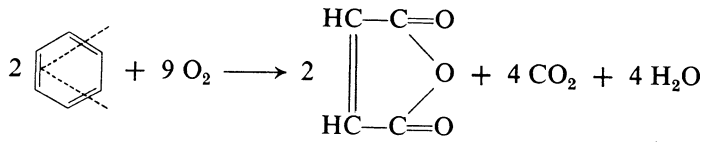
PROPIEDADES QUIMICAS

Se describe el benceno como un compuesto muy estable y podría deducirse que no es reactivo. Esta conclusión sería totalmente errónea, pues los átomos de hidrógeno del benceno pueden ser reemplazados por varios reactivos. La "estabilidad del benceno" se refiere al hecho de que el anillo de seis átomos de carbono con sus enlaces característicos y energía de resonancia, permanece perfectamente intacto durante muchas clases de transformaciones químicas. En otras palabras, las reacciones de sustitución son más frecuentes y fáciles que las reacciones de adición, pero se pueden efectuar algunas reacciones de adición proporcionando energía en la forma de calor o luz al sistema reactante.

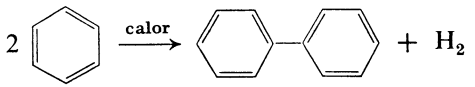
5. Reducción. El benceno adiciona tres moles de hidrógeno cuando la reacción se efectúa a una temperatura elevada bajo una alta presión de hidrógeno y en presencia de un catalizador activo. Ya que la adición de la primera mol de hidrógeno destruye la resonancia del benceno, parecería razonable que en este paso en la reacción proceda a una velocidad lenta, mientras que la adición de las dos moles de hidrógeno restantes proceda con mayor rapidez relativa. En consecuencia, no es posible preparar con buenos rendimientos hidrobenceno o tetrahidrobenceno por hidrogenación catalítica del benceno.



6. Oxidación. El benceno no oxida a temperatura ambiente por soluciones alcalinas de permanganato ni por el ácido crómico. No es afectado tampoco por los agentes oxidantes en las reacciones usuales de laboratorio. En el caso de oxidantes muy poderosos, se destruye el anillo. La oxidación industrial del benceno con aire a temperaturas elevadas, usando vanadio como catalizador, produce anhídrido maleico.



7. Pirólisis. Cuando los vapores del benceno se pasan a través de un tubo de fierro caliente empacado con un catalizador, se obtiene difenilo e hidrógeno. Este proceso se usa para la fabricación industrial del difenilo.

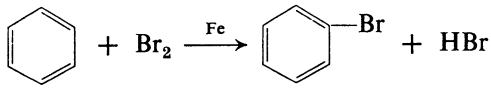


Difenilo

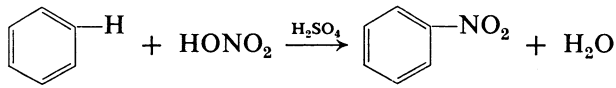
8. Reacciones de sustitución electrofílica. Las reacciones de halogenación, nitración, sulfonación y alquilación del benceno son llamadas reacciones de sustitución electrofílica porque, en cada caso, el reactivo que actualmente ataca al anillo de benceno es un ácido de Lewis (un reactivo buscador de electrones o electrofílico), y este reactivo ácido desplaza un protón del anillo. Un agente electrofílico, el reactivo halogenante, nitrante, sulfonante, o alquilante, respectivamente, sustituye al protón del anillo del benceno por otro agente electrofílico.

8.1 *Halogenación.* Bajo la acción directa de la luz solar el benceno reacciona con el cloro y el bromo formando un producto de adición ($C_6H_6Cl_6$ o $C_6H_6Br_6$), el cual, sin embargo, puede descomponerse formando un producto de sustitución trihalogenado del benceno.

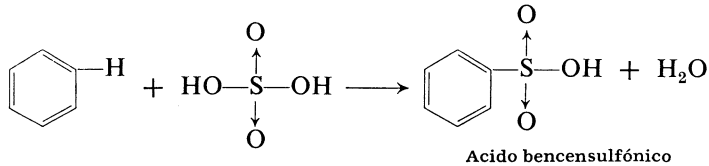
Si está presente un catalizador, tal como fierro, cloruro alumínico, o yodo, el benceno reacciona con cloro o bromo sin exponerse a la luz solar para dar cloro o bromobenceno. Estos catalizadores se llaman "halógenos portadores". Las concentraciones más altas de cloro o bromo producirán un derivado dihalogenado de benceno.



8.2 *Nitración.* Una mezcla concentrada de ácidos nítrico y sulfúrico (llamada mezcla "nitrante") convierte el benceno en nitrobenceno.

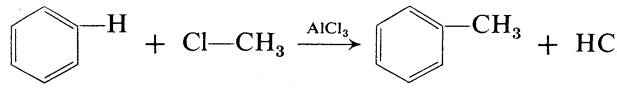


8.3 *Sulfonación.* Los ácidos sulfónicos aromáticos se preparan a partir del benceno u otras sustancias aromáticas y el ácido sulfúrico fumante (*oleum*).



Acido bencensulfónico

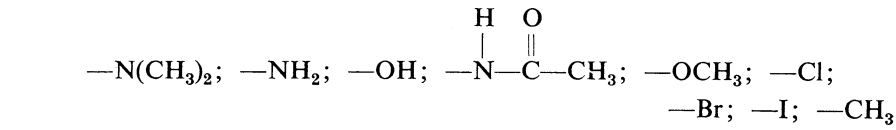
8.4 *Reacción de Friedel y Craft.* En presencia de tricloruro de aluminio anhidro el benceno reacciona con los compuestos que contienen un halógeno reactivo. La reacción del benceno y del cloruro de metilo es un ejemplo sencillo. Posteriormente se estudiarán otros ejemplos.



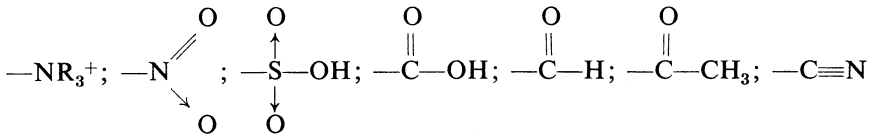
Tolueno

9. Orientación de los sustituyentes en los derivados del benceno. Si se introduce un segundo sustituyente, Y, en un derivado del benceno C_6H_5X, la posición que ocupa Y depende del carácter electrónico del grupo X que ya está presente en el anillo. En algunos casos se obtienen productos de *meta* disustitución; en otros resulta una mezcla de compuestos *orto* y *para*. Posteriormente consideramos la interpretación electrónica de estos efectos de orientación (Pág. 107). Por el momento sólo necesitamos escribir una lista de los grupos que experimentalmente se ha encontrado que dirigen a un segundo sustituyente a la posición *orto* o *para* y otra lista para aquellos que dan productos de *meta* disustitución. Debe notarse la presencia de triples o dobles enlaces (o enlaces covalentes coordinados) en los grupos de la clase II.

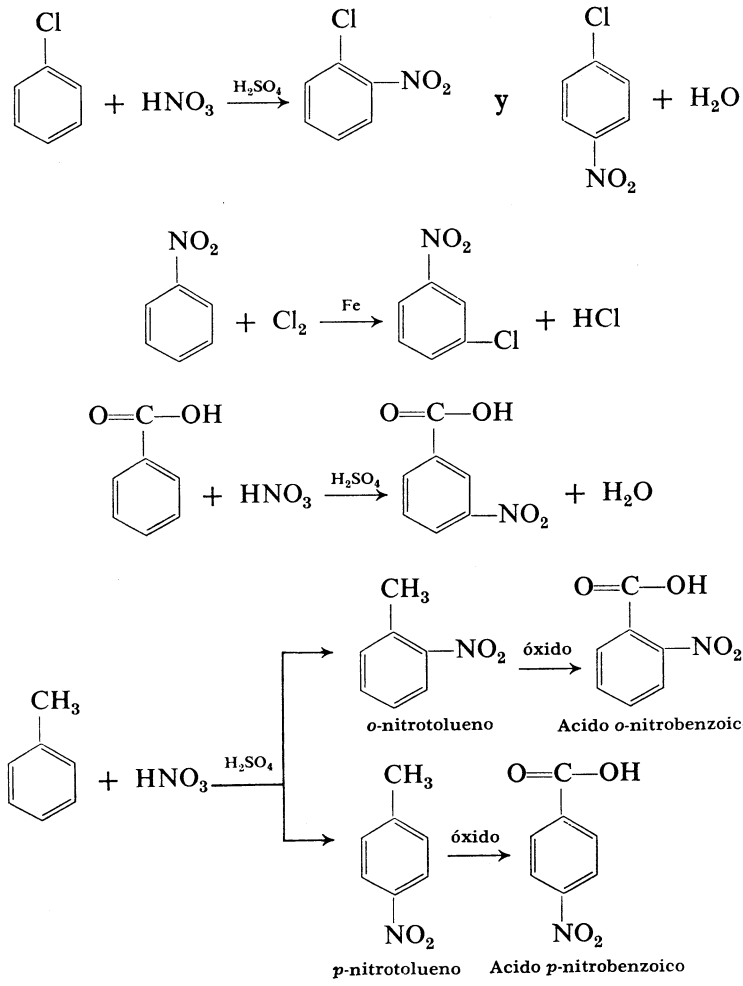
Clase I. Grupos que orientan a *orto* y *para*:



Clase II. Grupos que orientan a *meta*:



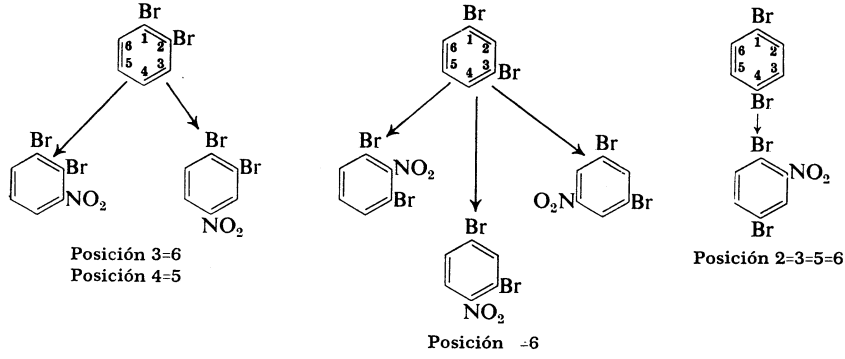
Las diferencias entre estas dos listas de sustituyentes usuales aporta una información útil para escoger la secuencia apropiada en las operaciones para la síntesis de un determinado compuesto. Las siguientes ecuaciones ejemplifican estas síntesis.



El grupo carboxilo de un ácido aromático puede obtenerse por la oxidación de un grupo metilo, como se ha mostrado en las ecuaciones anteriores para la síntesis de los ácidos *orto-* y *para*-nitrobenzoicos.

10. Método absoluto de Körner para la determinación de la orientación. Se conocen tres dibromobencenos isómeros, de puntos de fusión 1.8°, −6.9°, y 86.9°. Surge la pregunta de cuál de ellos es *orto*, cuál es *meta* y cuál es *para*. Körner (Milán, 1874) buscó la respuesta a esta pregunta, y la solución del problema es una de las investigaciones clásicas de la química. Pensó que el *orto* dibromobenceno debería formar dos derivados mononitrados, el *meta* tres y el *para* solamente uno, como se muestra en el Cuadro 2.

CUADRO 2. NITRO DERIVADOS DEL DIBROMOBENCENO



Körner preparó todos los posibles derivados mononitrados de los tres isómeros del dibromobenceno y encontró que el dibromobenceno p.f. 1.8°, dio dos derivados mononitrados, por lo tanto, era el isómero *orto*. Del dibromobenceno p.f. −6.9°, obtuvo tres derivados mononitrados, y así se supo que este dibromobenceno era el isómero *meta*. El dibromobenceno restante p.f. 86.9°, dio sólo un producto mononitrado, por lo que tenía que ser el isómero *para*.

El estudiante debe observar que el método de Körner puede usarse para distinguir los derivados isómeros del benceno disustituido, sólo cuando los dos sustituyentes son idénticos. Ya que el *orto* clorobromobenceno dará cuatro derivados mononitrados, el *meta* también cuatro, y el *para* dos.

MECANISMO DE LA SUSTITUCION ELECTROFILICA

11. Naturaleza de los reactivos atacantes. Cuando un reactivo electrofílico (buscador de electrones) ataca al benceno o a algún otro compuesto aromático, lo hace compartiendo un par de electrones proporcionados por el compuesto aromático. En cada una de las reacciones usuales de sustitución electrofílica, el ataque efectivo sobre el compuesto aromático está generalmente precedido por una reacción que involucra el catalizador, el cual origina un ion ácido reactivo, que es el verdadero grupo sustituyente.

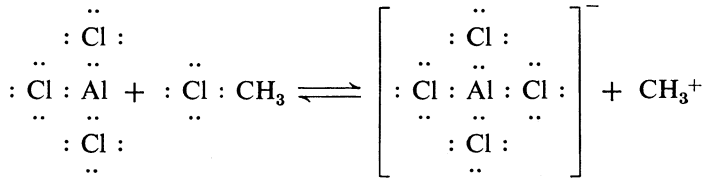
11.1 *Nitración.* Se sabe que el ácido nítrico reacciona con el ácido sulfúrico, formando los iones nitronio, hidronio y bisulfato. Es el ion nitronio el que desplaza un protón del benceno para formar el nitrobenceno. La combinación del protón con el ion bisulfato forma ácido sulfúrico. Puede considerarse que la ecuación balancea-

da para la reacción completa se obtiene sumando las reacciones parciales.

$$2\,H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2\,HSO_4^-$$
$$NO_2^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H^+$$
$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + HNO_3 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

11.2 *Alquilación.* El ejemplo más común de la alquilación del benceno es el de la reacción de Friedel y Crafts para la formación de tolueno a partir del benceno y del cloruro de metilo, con ayuda del tricloruro de aluminio como catalizador. El momento dipolar del cloruro de metilo es 1.85 unidades Debye (Pág. 118); sin embargo, sin la ayuda del catalizador este reactivo no se combina con el benceno, que no es polar, aunque se dejen juntas las dos sustancias durante largo tiempo. El incremento necesario para la polarización es proporcionado por la adición del cloruro de aluminio, que es un compuesto tricovalente, en el que la capa electrónica más externa del átomo de aluminio está incompleta. La combinación del tricloruro de aluminio con el cloruro de metilo completa el octeto alrededor del átomo de aluminio y forma un compuesto de adición en el cual el radical metilo tiene una carga positiva. El catión metilo reacciona con el benceno desplazando un protón; este último ion, a su vez, acepta un ion cloruro del ion $AlCl_4$, regenerando así el catalizador tricloruro de aluminio. Como en el ejemplo de la nitración, la ecuación balanceada para la reacción de alquilación puede ser la obtenida al sumar los siguientes pasos de la reacción.



$$CH_3^+ + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5CH_3 + H^+$$
$$H^+ + AlCl_4^- \rightleftharpoons HCl + AlCl_3$$

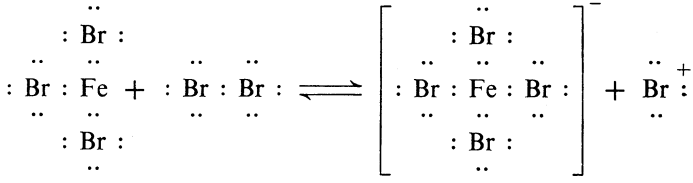
$$C_6H_6 + CH_3{-}Cl \overset{AlCl_3}{\rightleftharpoons} C_6H_5CH_3 + HCl$$

11.3 *Bromación.* Se ha encontrado experimentalmente que el benceno y el bromo reaccionan lentamente y que la reacción se acelera en forma considerable por la introducción de un trozo de alambre de hierro. El hierro y el bromo se unen formando el tribromuro férrico, que es un compuesto tricovalente que tiene sólo seis electro-

nes en la capa más externa del átomo de hierro. La molécula del tribromuro férrico puede completar su octeto combinándose con una molécula de bromo para formar un polibromuro, en el que un átomo de bromo tiene una carga positiva.

Como en los casos citados anteriormente, el catión bromo es capaz de desplazar un protón del benceno; a su vez, el protón separa un ion bromuro del ion complejo $FeBr_4^-$, formando así bromuro de hidrógeno y regenerando el bromuro férrico.

$$2\,Fe + 3\,Br_2 \longrightarrow 2\,FeBr_3$$



$$C_6H_6 + Br^+ \rightleftharpoons C_6H_5Br + H^+$$

$$H^+ + FeBr_4^- \rightleftharpoons FeBr_3 + HBr$$

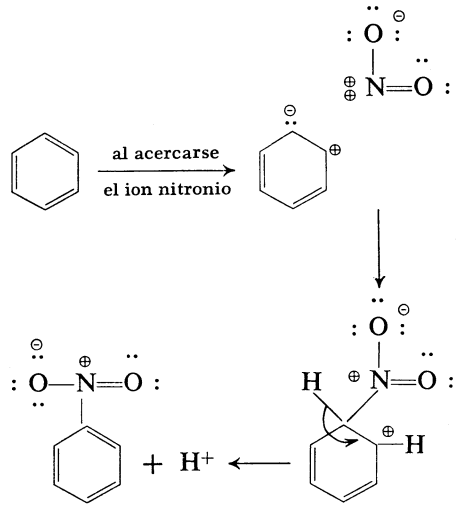
$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

11.4 *Sulfonación.* En las reacciones de sulfonación se usa generalmente el ácido sulfúrico fumante como agente sulfonante. Como el ácido sulfúrico fumante es una solución de anhídrido sulfúrico en ácido sulfúrico, y como el anhídrido sulfúrico es ya de por sí un ácido fuerte de Lewis, no es necesaria ninguna reacción preliminar para producir el reactivo efectivo que desplace un protón del benceno. El anhídrido sulfúrico ejerce esta función.

$$C_6H_6 + SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5SO_3^- + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5SO_3H$$

12. Formación de iones de transición inestable. Generalmente se piensa que el desplazamiento de un protón del benceno por uno de los ácidos de Lewis mencionados en §§11.1–11.4 (respectivamente, el ion nitronio, el catión metilo, el catión bromo y el anhídrido sulfúrico) ocurre en dos pasos. En el primero, el benceno proporciona un par de electrones formando un enlace covalente con el ácido atacante; después, en el segundo paso, se pierde un protón que pasa a la solución. Es conveniente desarrollar algún tipo de imagen mental mediante la cual se explique cómo puede ser inducido el anillo de benceno a compartir un par de electrones con el agente electrofílico atacante. Puede suponerse que en el instante de la reacción, uno de los enlaces del benceno se polariza en tal

forma, que un par de electrones queda localizado sobre un determinado átomo de carbono. El proceso puede ejemplificarse como sigue, para la nitración del benceno:



Es evidente que todas las reacciones de sustitución electrofílica son muy semejantes. En cada caso el anillo de benceno dona electrones a un reactivo fuertemente polar. Si la polarización es demasiado baja, puede incrementarse con la ayuda de un catalizador apropiado. Después que el radical positivo del sustituyente polar se ha unido a un átomo de carbono, el anillo pierde un protón, el cual aparece en los productos finales formando parte de agua o de un ácido halogenhídrico.

13. Discusión preliminar de los fundamentos electrónicos de los efectos de orientación. Ya que en cada una de las reacciones comunes de sustitución electrofílica se une un reactivo electrofílico a uno de los átomos de carbono del compuesto aromático, es evidente que cualquier efecto estructural que aumente la densidad electrónica en una determinada posición del anillo aromático, facilitará el ataque del reactivo electrofílico en esa posición. Los diversos sustituyentes enlistados previamente como orientadores para las posiciones *orto-para*, producen el incremento de la densidad electrónica en las posiciones *orto* y *para*. Esto proporciona la explicación de por qué estos grupos en particular orientan a *orto* y *para*. Por otra parte, los grupos que orientan a *meta*, disminuyen la densidad electrónica en las posiciones *orto* y *para*. La densidad electrónica en la posición *meta* también disminuye un poco, pero no en el mismo grado que en las posiciones *orto* y *para*. Por lo que el agente electrofílico se

une al carbono *meta*, el sitio con mayor densidad electrónica. Estos conceptos serán ampliados a medida que se discutan en capítulos posteriores, específicamente algunos grupos funcionales.

14. Efectos activadores y desactivadores de los sustituyentes. Ya que un reactivo electrofílico atacante busca un centro de gran densidad electrónica, entonces los compuestos aromáticos que con mayor facilidad proporcionen estos centros darán más rápidamente productos de sustitución electrofílica. En general, las posiciones *orto* y *para* con respecto a un grupo orientador *o, p*, presente en un derivado del benceno, tienen una mayor densidad electrónica que cualquiera de los seis sitios equivalentes para reacción que tiene el benceno. Consecuentemente, los derivados del benceno que tienen un grupo orientador *o, p* unido al anillo, usualmente experimentan una determinada reacción de sustitución electrofílica con mayor rapidez que el benceno. Por ejemplo, el tolueno se nitra 15 veces más rápido que el benceno, bajo un determinado grupo de condiciones experimentales. Un caso aún más espectacular, y fácilmente demostrado en el laboratorio, es la bromación del fenol, la adición de agua de bromo al fenol produce la precipitación inmediata del 2,4,6-tribromofenol. Por otra parte, la presencia de un grupo *meta* orientador, tiene el efecto de disminuir la densidad electrónica en todas las posiciones restantes del benceno, pero más en las posiciones *orto* y *para* que en la posición *meta*. No obstante, la densidad electrónica en cualquiera de las posiciones en este compuesto, incluyendo la posición *meta*, es menor que en cualquiera de las seis posiciones equivalentes del benceno, y, por lo tanto, los derivados del benceno que contienen un grupo *m*-orientador, reaccionan más lentamente que el benceno en las sustituciones electrofílicas.

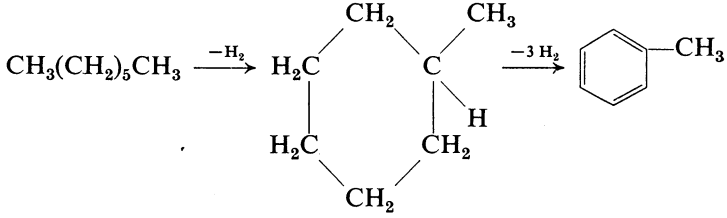
Los halobencenos constituyen un grupo anormal de compuestos con respecto a los efectos de orientación. Aunque un sustituyente halogenado es orientador-*o,p*, la presencia de este grupo desactiva moderadamente el anillo para una sustitución electrofílica. La explicación de este efecto se basa en el hecho de que el átomo de halógeno, debido al efecto inductivo, es separador de electrones pero donador de electrones por el efecto de la resonancia. Por lo que, debido al efecto inductivo, la densidad electrónica en todos los átomos de carbono del clorobenceno, por ejemplo, es menor que en cualquiera de los átomos de carbono del benceno, pero debido al efecto de la resonancia, la densidad electrónica en los átomos de carbono *orto* y *para* del clorobenceno, es mayor que en los átomos de carbono *meta*.

FUENTES Y PREPARACION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS

15. Fuentes de compuestos aromáticos. La hulla y el petróleo representan las mayores fuentes industriales de hidrocarburos aromáticos. El benceno puede prepararse a partir del acetileno, pero hasta ahora esta reacción sólo tiene interés teórico.

15.1 *A partir de la hulla.* Cuando la hulla se calienta en una retorta, se destilan el gas de hulla y el alquitrán de hulla, quedando como residuo el coque. El coque es el producto principal y se utiliza en la metalurgia del hierro y del acero, en la fabricación del carburo de calcio y para muchos otros fines. El gas y el alquitrán son subproductos valiosos, pues a partir de ellos se obtienen grandes cantidades de sustancias importantes. Una tonelada de hulla da unos 700 kg de coque, 49 kg de alquitrán de hulla, 280 a 340 m^3 de gas, y 30 a 35 lt de agua. El agua así obtenida contiene amoníaco, del cual pueden obtenerse unos 12 kg de sulfato de amonio. La destilación fraccionada del alquitrán de hulla obtenido de una tonelada de hulla y la condensación de los líquidos presentes en el gas proporcionan en cantidades industriales, benceno, tolueno, xileno, fenol, naftaleno, y otras sustancias. Aun quedan en el alambique unos 24 a 28 kg de pez, el cual se usa para pavimentar caminos o recubrir techos. Incidentalmente podemos decir que el aceite de creosota, utilizado para preservar los postes de telégrafo, y durmientes de ferrocarril, y en otros usos similares, no es una especie química, sino una mezcla cruda, formada principalmente por fenol, cresol, naftaleno y antraceno.

15.2 *A partir del petróleo.* El benceno y otros hidrocarburos aromáticos pueden fabricarse en grandes cantidades a partir del petróleo por procedimientos especiales de pirólisis *cracking*, en los



Heptano Metilciclohexano Tolueno

que la fracción de hexano del petróleo da benceno y la de heptano produce tolueno. El primer paso del proceso probablemente comprende la formación de cicloparafinas, tales como el ciclohexano y el metilciclohexano, de las cuales se obtiene luego el benceno y el tolueno por una nueva pérdida de hidrógeno. Los petróleos relativa-

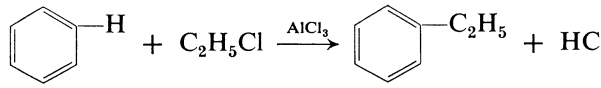
mente ricos en cicloparafinas son particularmente valiosas para la producción de hidrocarburos aromáticos.

15.3 *A partir del acetileno.* Cuando el acetileno se pasa a través de un tubo caliente conteniendo un catalizador apropiado, se combinan tres moléculas formando una molécula de benceno.

$$3\,C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$

16. Preparación de homólogos del benceno. En el destilado del alquitrán de hulla se encuentran varios homólogos del benceno como el tolueno, el etilbenceno, y el xileno, que pueden prepararse a partir del petróleo por el método especial de pirólisis *cracking* antes descrito. Para la síntesis en el laboratorio se emplean usualmente las reacciones de Friedel y Crafts o Wurtz-Fittig.

16.1 *Síntesis de Friedel y Crafts.* El benceno reacciona con los haluros de alquilo, en presencia de tricloruro de aluminio anhidro como un catalizador, formando homólogos del benceno. El mecanismo de este proceso para la obtención de tolueno se explicó en la Pág. 104. El etilbenceno puede obtenerse mediante una reacción similar.



Los homólogos del benceno se preparan en las refinerías de petróleo mediante una modificación de la reacción de Friedel y Crafts. En presencia del tricloruro de aluminio o ácido fluorhídrico el benceno y etileno forman etilbenceno.

$$C_6H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3$$

La deshidrogenación catalítica del etilbenceno proporciona el feniletileno (estireno), el que se copolimeriza con el butadieno para fabricar el hule sintético del tipo llamado Buna-S.

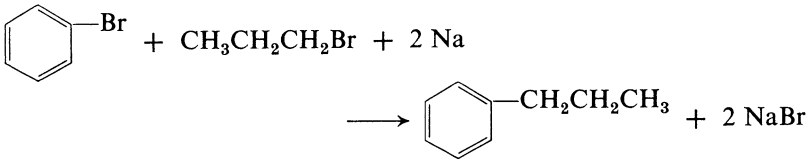
$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{Cat.} C_6H_5{-}\overset{H}{C}{=}\overset{H}{C}{-}H$$

Estireno

La relación de alquilación de Friedel y Crafts tiene dos limitaciones. Primero, se obtienen productos de polialquilación y esto disminuye el rendimiento del monalquilbenceno deseado. Segundo, el uso de cloruros de alquilo más grandes que el cloruro de etilo origina la formación de productos isómeros. Por ejemplo, la reacción del benceno con cloruro de *n*-propilo y tricloruro de aluminio da principalmente isopropilbenceno en lugar de *n*-propilbenceno. El tricloruro de aluminio cataliza la isomerización del *n*-propilo a *n*-cloruro

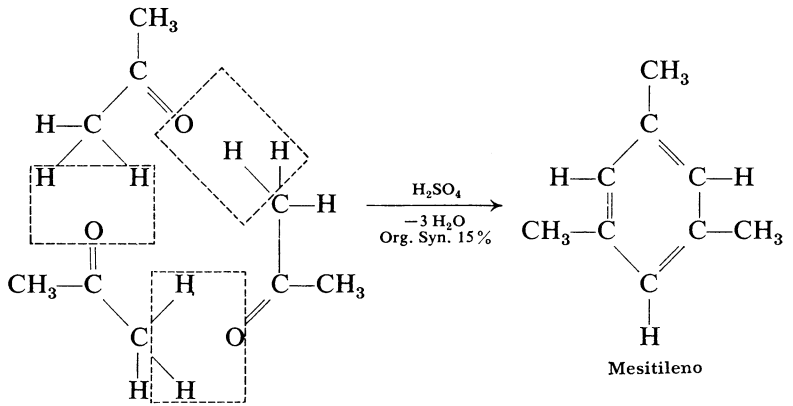
de isopropilo, siendo, en realidad, este último compuesto el que alquila al benceno.

16.2 *Reacción de Wurtz-Fittig.* En la modificación de Fittig de la reacción de Wurtz, se calienta un derivado halogenado del benceno durante varias horas con haluro de alquilo y sodio (u otro metal muy activo), formándose hidrocarburos y haluro de sodio.



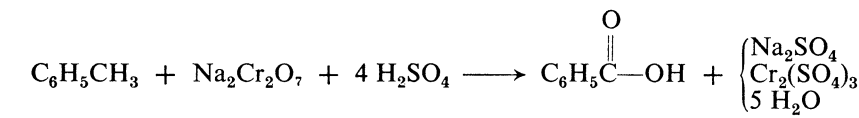
Como se muestra en el ejemplo, la reacción de Wurtz-Fittig puede usarse para preparar el *n*-propilbenceno, un compuesto que no se puede obtener fácilmente en una reacción de alquilación de Friedel y Crafts.

16.3 *Mesitileno a partir de la acetona.* El mesitileno, 1,3,5-trimetilbenceno puede prepararse, aunque con muy bajos rendimientos, calentando la acetona (Pág. 176) con ácido sulfúrico. La oxidación del mesitileno produce un ácido tricarboxílico a partir del cual puede producirse benceno por descarboxilación.

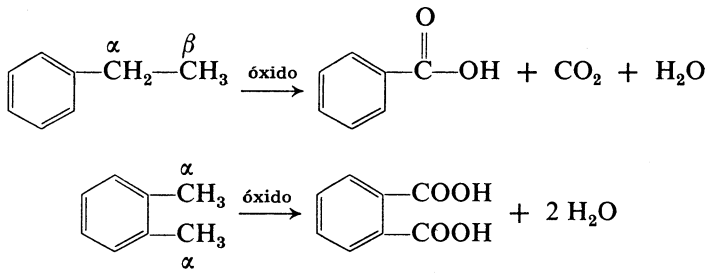


17. Reacciones de los homólogos del benceno. Los hidrocarburos, tales como el tolueno, el etilbenceno, etc., tienen un carácter tanto alifático como aromático. El tolueno, por ejemplo, muestra tanto las propiedades del benceno como las del metano.

17.1 *Oxidación del tolueno.* Cuando se oxida el tolueno con dicromato de sodio y ácido sulfúrico se obtiene ácido benzoico.



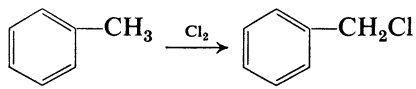
17.2 *Oxidación de las cadenas laterales.* El etilbenceno al igual que el tolueno, producen ácido benzoico por oxidación y lo mismo ocurre con el propilbenceno o cualquier otro derivado monoalquílico del benceno. Sin embargo, los xilenos dan ácidos dicarboxílicos (los ácidos ftálicos), y la oxidación del mesitileno origina un ácido tricarboxílico.



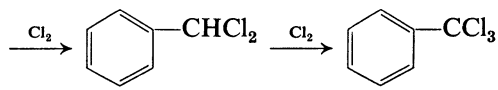
Acido *o*-ftálico

17.3 *Cloración.* Los homólogos del benceno se cloran, ya sea en el anillo o en la cadena lateral, dependiendo de las condiciones de las reacciones.

(a) SUSTITUCIÓN DE LA CADENA LATERAL. La cloración de los hidrocarburos parafínicos es catalizada por la luz solar. Por consiguiente, si se burbujea cloro a través del tolueno hirviente, expuesto a luz solar, la sustitución ocurre en el grupo metilo.



Tolueno Cloruro de bencilo



Cloruro de benzal Benzotricloruro

(b) SUSTITUCIÓN EN EL ANILLO DE BENCENOIDE. La halogenación del núcleo aromático del tolueno mediante la ayuda de un transportador de halógenos (hierro) es más rápida que en el benceno. La cloración del tolueno en presencia de un transportador de halógenos, forma fácilmente una mezcla de *orto* y *para* clorotolueno.

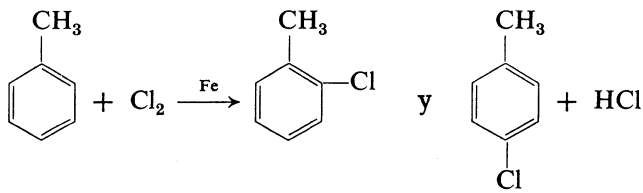
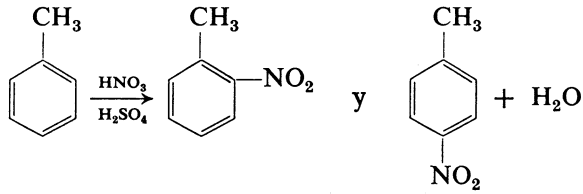


TABLA 7. HIDROCARBUROS AROMATICOS

Nombre	P.F. °C	P.E. °C	Densidad
Benceno	5.5	79.6	0.878
Tolueno	−95.1	110.5	0.866
o-Xileno	−27.1	114.0	0.879
m-Xileno	−53.6	139.0	0.865
p-Xileno	13.2	137.7	0.861
1,2,3-Trimetilbenceno (hemimeliteno)		175.0	
1,2,4-Trimetilbenceno (seudocumeno)	−61.0	169.8	0.87
1,3,5-Trimetilbenceno (mesitileno)	−52.7	164.6	0.863
Hexametilbenceno (meliteno)	166.0	265.0	
Etilbenceno	−92.8	136.5	0.868
n-Propilbenceno		157.5	0.862
Isopropilbenceno (cumeno)		153.4	0.864
p-Metilisopropilbenceno (*p*-cimeno)	−73.5	176.0	0.857
Estireno		146.0	0.903
Estilbeno (*trans*)	125.0	307.0	
Difenilmetano	27.0	262.0	1.006
Trifenilmetano	92.5	359.2	
Tetrafenilmetano	285.0	431.0	
Dibencilo	52.5	284.0	
Difenilo	69.0	254.9	

17.4 *Nitración.* Por nitración del tolueno se produce la sustitución en *orto* y *para.*



PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Haga una lista de la serie de experiencias que condujeron a la determinación de la estructura del benceno.

2. Escriba las fórmulas estructurales para todos los posibles derivados monobromados de cada una de las siguientes sustancias:

   (*a*) etilbenceno
   (*b*) *p*-etilotolueno
   (*c*) *m*-nitrobromobenceno
   (*d*) *p*-diclorobenceno

(*e*) *o*-cloronitrobenceno
(*f*) *o*-diclorobenceno
(*g*) *m*-diclorobenceno
(*h*) 1,3,5-triclorobenceno

3. Escriba las ecuaciones para los diferentes métodos por los cuales pueden obtenerse hidrocarburos aromáticos a partir de sustancias alifáticas.

4. Explique el probable mecanismo mediante el cual el hierro actúa como catalizador en la halogenación del benceno.

5. Seleccione los reactivos adicionales necesarios para escribir las ecuaciones que muestren la preparación de los siguientes compuestos a partir del benceno o del tolueno:

(*a*) *p*-nitrobromobenceno
(*b*) ácido *p*-clorobenzoico
(*c*) ácido *m*-nitrobenzoico
(*d*) *n*-propilbenceno
(*e*) 2,4,6-trinitrotolueno

6. ¿Cuál es el mecanismo de la nitración del benceno?

7. ¿Qué productos pueden formarse por cloración del tolueno? ¿Qué condiciones experimentales deberían usarse en cada caso?

8. Un líquido (A) de fórmula C_8H_{10} puede oxidarse hasta un ácido dicarboxílico (B). La nitración de A, o de B, da sólo un derivado mononitrado. ¿Cuál es el nombre y cuál la fórmula estructural del líquido (A)?

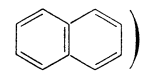
9. Un líquido (A) de fórmula C_9H_{12} puede oxidarse hacia un ácido dibásico (B), el cual produce sólo un derivado mononitrado. Sin embargo, la nitración A, da una mezcla de dos derivados mononitrados. ¿Cuáles son la fórmula estructural y el nombre de A?

10. El bromobenceno se prepara en el laboratorio según la ecuación mostrada en §8.1. Si 40 g de bromo producen 30 g de bromobenceno, ¿cuál es el rendimiento porcentual?

11. Escriba las principales estructuras que contribuyen a la resonancia de cada una de las siguientes moléculas:

(*a*) tolueno

(*b*) clorobenceno

(*c*) naftaleno (una estructura es )

(*d*) difenilo.

12. ¿Cuáles son las dos limitaciones de la reacción de alquilación de Friedel y Crafts?

13. Hay seis isómeros de los ácidos dibromobenzoicos. Tres de éstos, por descarboxilación, dan un dibromobenceno de p.f. −6.9°. Dos de los tres ácidos restantes dan por descarboxilación un dibromobenceno de p.f. 1.8°. La descarboxilación del sexto ácido da un dibromobenceno de p.f. 86.9°. Escriba las estructuras de los dibromobencenos de p.f. 6.9° 1.8°, y 86.9°. respectivamente.

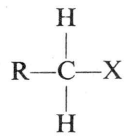
Victor Grignard[1]

◆◆◆ 5

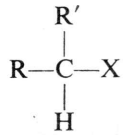
Derivados Halogenados de los Hidrocarburos

I. COMPUESTOS MONOHALOGENADOS

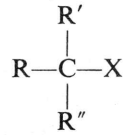
1. Haluros de alquilo. Nuestro previo estudio nos ha puesto en contacto con algunos de los derivados monohalogenados del alcano, conocidos como *haluros de alquilo*. Estos compuestos se clasifican como haluros primarios, secundarios, o terciarios, dependiendo del número de grupos alquilo (R) unidos al átomo de carbono que lleva el halógeno.



Un haluro primario



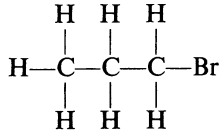
Un haluro secundario



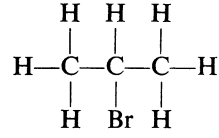
Un haluro terciario

Los grupos alquilo (R, R′, R″) pueden ser los mismos o diferentes como se ejemplifica a continuación:

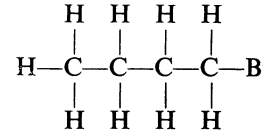
[1] Victor Grignard, químico francés (1871-1935), se le concedió el premio Nobel en 1912 por su desarrollo de la reacción de síntesis que lleva su nombre.



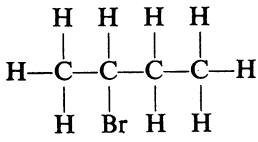
1-Bromopropano
Bromuro de *n*-propilo
(primario)



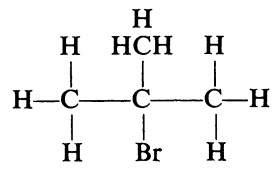
2-Bromopropano
Bromuro de isopropilo
(secundario)



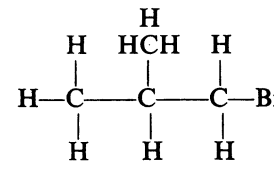
1-Bromobutano
Bromuro de *n*-butilo
(primario)



2-Bromobutano
Bromuro de *sec*-butilo
(secundario)



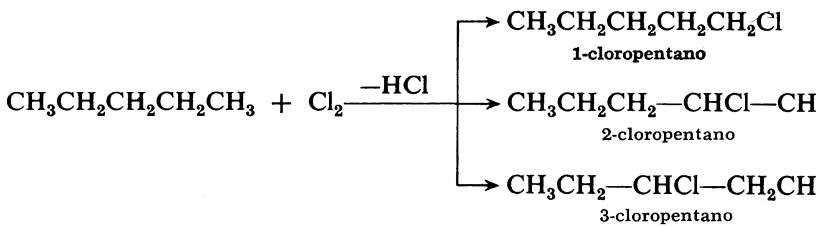
2-Bromo-2-metilpropano
Bromuro de *tert*-butilo
(terciario)



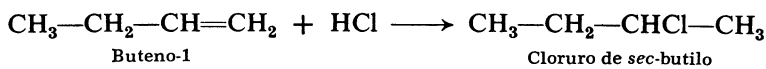
1-Bromo-2-metilpropano
Bromuro de isobutilo
(primario)

2. Preparación de haluros de alquilo. Los cuatro métodos por los cuales usualmente se obtienen los haluros de alquilo fueron mencionados anteriormente y sólo es necesario resumirlos aquí.

2.1 *Por introducción de un halógeno en un alcano.* Este proceso, aunque no se emplea a menudo en los laboratorios, algunas veces se utiliza en la industria. Un ejemplo notable es la fabricación de una mezcla de cloruros de pentilo (amilo) por cloración directa del *n*-pentano por un mecanismo de radicales libres, catalizado por la luz ultravioleta, como se explica en la Pág. 60. Las cantidades de los diversos productos isómeros obtenidos pueden diferir ampliamente.



2.2 *Por adición de HX a las olefinas.* Esta reacción ha sido estudiada en la Pág. 80. La adición de ácido clorhídrico al buteno-1 puede mencionarse como un ejemplo adicional.



2.3 *A partir de los alcoholes y ácidos halogenhídricos.* En la mayoría de los casos, las reacciones a reflujo entre los alcoholes y

los ácidos halogenados producen haluros de alquilo con buenos rendimientos. Frecuentemente se agrega ácido sulfúrico como catalizador y agente deshidratante.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HBr^{(2)} \xrightarrow[\text{Org. Syn. } 95\%^{(3)}]{H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2CH_2Br + H_2O$$

El ácido clorhídrico y los alcoholes primarios suelen reaccionar lentamente, por lo que a menudo se añade cloruro de zinc para aumentar la velocidad y el rendimiento.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HCl \xrightarrow[\text{Org. Syn. } 65\%]{ZnCl_2} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + H_2O$$

Los alcoholes terciarios se convierten rápidamente en cloruros y el rendimiento es bueno, aun sin la adición de cloruro de zinc. Estas diferencias en la reactividad de los alcoholes son interesantes puntos para estudio. En el Cap. 6 se discute este tema.

$$\begin{matrix} & CH_3 & & & & CH_3 & \\ CH_3- & C & -OH & + HCl \xrightarrow[\text{Org. Syn. } 85\%]{} & CH_3- & C & -Cl & + H_2O \\ & CH_3 & & & & CH_3 & \end{matrix}$$

2.4 *A partir de los alcoholes y haluros de fósforo.* Este proceso es más adecuado para la producción de yoduro de alquilo.

$$2\,P + 3\,I_2 \longrightarrow 2\,PI_3$$

$$3\,CH_3CH_2CH_2OH + PI_3 \longrightarrow 3\,CH_3CH_2CH_2I + H_3PO_3$$

Alcohol *n*-propílico — Yoduro de *n*-propilo

Si se desean cloruros de alquilo, a menudo se utiliza el cloruro de tionilo que da buenos resultados.

$$C_2H_5OH + SOCl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + SO_2 + HCl$$

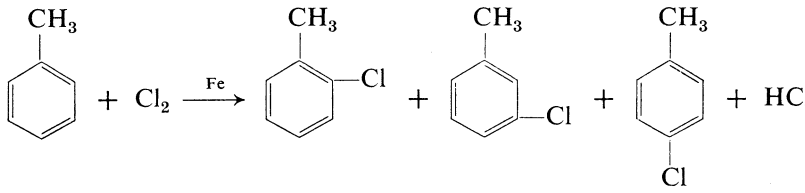
3. Preparación de haluros de arilo. El fenol, C_6H_5OH, y otros compuestos fenólicos en los que el grupo oxhidrilo está unido al anillo bencénico, no producen los correspondientes haluros, pues no reaccionan con los ácidos halogenhídricos o con haluros de fósforo. En algunos casos, se produce un poco de haluro de arilo, pero el rendimiento porcentual es tan bajo que la reacción no tiene valor práctico.

---

[2] El ácido bromhídrico necesario para esta reacción puede prepararse económica y convenientemente pasando anhídrido sulfuroso procedente de un cilindro del gas licuado a través de una mezcla de bromo y agua. Los ácidos bromhídrico y sulfúrico pueden usarse en las reacciones sin separación previa.

[3] Los rendimientos han sido tomados del *Organic Syntheses*, publicado por John Wiley and Sons., Inc., con autorización de Organic Syntheses, Inc.

Como se muestra en la Pág. 106 la halogenación directa de los hidrocarburos aromáticos con la ayuda de un catalizador, es un método apropiado, por ejemplo, el tolueno, da principalmente *o*-clorotolueno y *p*-clorotolueno. En un experimento ya publicado se dieron los rendimientos que se muestran abajo de las fórmulas de la ecuación siguiente.



o-Cloro-tolueno 39%

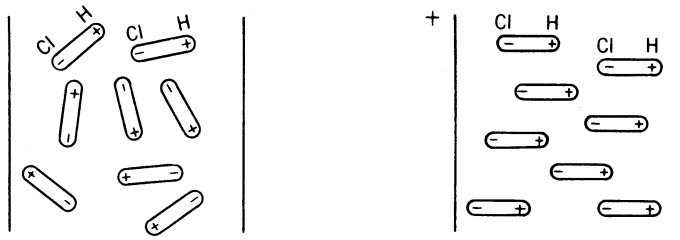
m-Cloro-tolueno 6%

p-Cloro-tolueno 55%

4. Polaridad de los haluros de arilo y alquilo. Antes de proceder a estudiar las reacciones químicas de los compuestos orgánicos halogenados, conviene considerar la polaridad de estas moléculas y los mecanismos por los que reaccionan.

4.1 *Moléculas polares y momentos dipolares.* Los átomos que forman las moléculas constituidas por dos átomos del mismo elemento, tales como los del hidrógeno o el nitrógeno

comparten igualmente los electrones de sus enlaces y, debido a esta distribución uniforme de la carga, son no-polares. Sin embargo, esta uniformidad de la distribución electrónica no se observa en las moléculas compuestas por átomos de diferentes elementos, por ejemplo, H:Cl, H:Br, etc. En el ácido clorhídrico el átomo de cloro atrae más a los electrones que el átomo de hidrógeno, por lo que el par de electrones del enlace, aunque compartido entre los dos átomos, está más desplazado hacia el cloro. Por consiguiente, el extremo que ocupa el cloro en la molécula de ácido clorhídrico tiene una pequeña carga negativa y el extremo correspondiente al hidrógeno tiene la correspondiente carga positiva. La molécula de ácido clorhídrico es francamente polar y puede representarse como un pequeño dipolo molecular H^+—Cl^-, que es capaz de orientarse en un campo eléctrico. (Véase la Fig. 9.) El "momento dipolar (μ)" de dicha molécula polar se define como el producto de la carga eléctrica (e), acumulada en los centros positivo y negativo, multiplicada por la distancia (d) que hay entre ellos. El momento dipolar de una molécula hipotética de ácido clorhídrico, en la que el par de electrones enlazantes se hubiera desplazado completamente hacia el átomo de cloro, de manera que el centro eléctrico de todos los electrones que



Placas descargadas. Distribución al azar de las moléculas.

Placas cargadas. Moléculas orientadas en el campo.

FIG. 9

rodean al núcleo del cloro coincidiese con el centro de gravedad del átomo de cloro, puede calcularse multiplicando la carga conocida del electrón por la distancia que hay entre los centros de los átomos de hidrógeno y cloro. La transferencia de un electrón del átomo de hidrógeno al átomo de cloro determina la carga electrónica, 4.774×10^{-10} unidades electrostáticas sobre cada extremo del dipolo molecular; y se ha encontrado que la distancia entre los centros de los dos átomos es 1.27×10^{-8} cm. De modo que el momento para esta hipotética molécula de ácido clorhídrico puede calcularse, siendo (e) la carga electrónica y (d) la distancia interatómica.

$$\mu_{\text{calc.}} = e \times d$$

$$\mu_{\text{calc.}} = 4.774 \times 10^{-10} \times 1.27 \times 10^{-8}$$

$$\mu_{\text{calc.}} = 6 \times 10^{-18} \text{ u.e.s. o unidades debye}^{4} \text{ (6 D)}$$

Las medidas experimentales del momento dipolar del gas cloruro de hidrógeno dan un valor de 1.03×10^{-18} u.e.s. (1.03 D), que aproximadamente es un sexto del momento que habíamos calculado. Por lo tanto, se deduce de lo anterior, que la molécula de ácido clorhídrico no está representada correctamente por la fórmula A, que indica la transferencia completa de un electrón, del átomo de hidró-

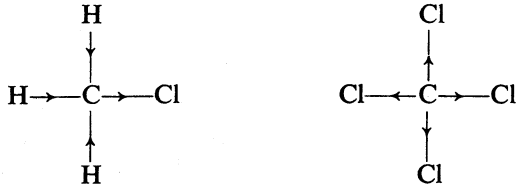
(A) (B) (C) (D)

geno al átomo de cloro, ni por la fórmula B, en la cual lo dos átomos se reparten por igual los electrones del enlace; sino más bien por alguna distribución electrónica intermedia, como es la fórmula

[4] Los momentos dipolares son del orden de 10^{-18} unidades electrostáticas (u.e.). Las unidad 1×10^{-18} u.e., se llama "debye", en honor del profesor Peter Debye por sus numerosos trabajos sobre moléculas polares.

C, en la que los electrones del enlace sólo están parcialmente desplazados hacia el átomo de cloro. Según la fórmula C, la carga efectiva sobre los átomos (o la distancia efectiva entre las cargas) no es tan grande como lo representa la fórmula A, pero es mayor que en la molécula B no-polar. Este desplazamiento parcial de los electrones de un enlace covalente, se denomina un "efecto inductivo" (símbolo, "efecto I") y se indica como en la fórmula D. Observe que la punta de la flecha está colocada en el medio de la línea que une a los dos átomos. La localización de la punta de la flecha en el extremo de la línea representa un enlace covalente coordinado, Pág. 19.

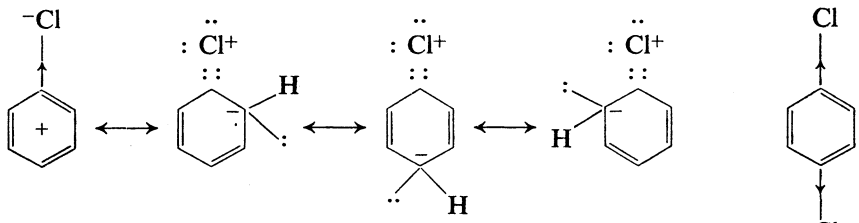
4.2 *Polaridad del cloruro de metilo.* En el cloruro de metilo la polaridad se debe principalmente al enlace carbono-cloro, ya que el átomo de cloro es mucho más electronegativo que el carbono. Su momento dipolar es 1.85 debye. El tetracloruro de carbono, aunque



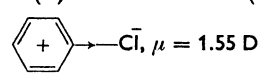
$\mu = 1.85$ D $\qquad\qquad$ $\mu = 0$

tiene cuatro enlaces polares individuales, no es polar, porque las fuerzas vectoriales se cancelan.

4.3 *La polaridad del clorobenceno.* El momento dipolar del clorobenceno, si suponemos que la carga positiva tiene su centro aproximado en el centro del anillo del benceno, debe ser mayor que la del cloruro de metilo, porque es más grande la separación de las cargas positivas y negativas. En realidad, el momento del clorobenceno es menor que el del cloruro de metilo, a causa del carácter híbrido de la molécula; esto es, la elevada polaridad de la fórmula A se reduce por las estructuras contribuyentes B, C, y D.



(A) (B) (C) (D)

Momento dipolar,  $\mu = 1.55$ D

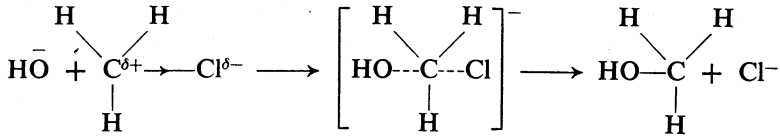
La molécula simétrica, *p*-diclorobenceno, tiene un momento de cero.

5. Mecanismos de reacción de los monohaluros. Muchos haluros de alquilo (RX; X = halógeno) reaccionan con soluciones de hidróxido de sodio, cianuro de sodio, hidrosulfuro de sodio o amoníaco, formando sustancias del tipo ROH, RCN, RSH, o RNH_2. En realidad, el ataque sobre el compuesto halogenado es realizado por el ion negativo, OH^-, CN^-, etc., y puede expresarse de la manera siguiente:

$$\overset{\delta+}{R}\rightarrow\!\!-\overset{\delta-}{X} + OH^- \longrightarrow ROH + X^-$$

La velocidad de estas reacciones varía ampliamente, dependiendo en parte del tipo de halógenos que está presente, pero principalmente del carácter del grupo, R. Los estudios de la velocidad de reacción, que pueden variar hasta un millón de veces entre diferentes compuestos halogenados, ha permitido concluir que algunas de las reacciones de este tipo proceden con un ataque a la parte posterior de una molécula polarizada, mientras que otras son de carácter iónico. Determinados haluros parecen capaces de permitir que ocurra uno u otro de estos tipos de reacción.

5.1 *Reacción de una molécula polimerizada con un ion.* Ya que una molécula del tipo R:Cl, es polar ($\overset{\delta+}{R}$—$\overset{\delta-}{Cl}$), debido al efecto inductivo sobre el enlace carbono-cloro, es lógico esperar que un anión (ion negativo) se aproxime al carbono cargado positivamente por el lado opuesto al cloro. Como un ion oxhidrilo negativo, por ejemplo, localizado inicialmente a una considerable distancia del cloruro de metilo, expresada ésta en diámetros moleculares, se va acercando más y más al átomo de carbono, la atracción entre el átomo de carbono y el oxígeno se incrementa continuamente, mientras que la atracción entre el átomo de carbono y el cloro disminuye. Es aparente que al continuar este proceso, eventualmente se alcanza una condición llamada el *estado de transición*, en el que las dos atracciones son iguales. El ion oxhidrilo es una base más fuerte (es decir, un mejor donador de electrones) y posee una mayor tendencia a formar un enlace covalente en el cloro, y a medida que la reacción pasa a través de la fase de transición, el átomo de oxígeno forma un enlace covalente con el carbono, desplazando el halógeno como un ion haluro. Este tipo de reacción es muy común y su meca-



nismo puede describirse como *el ataque por la retaguardia de un anión nucleofílico* (u otro donador de electrones) sobre un átomo de carbono con el desplazamiento de un halógeno en forma de anión.

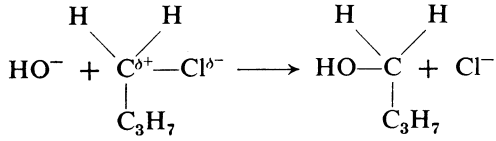
5.2 *Mecanismo de ionización.* Como se muestra en la Pág. 94, un enlace sencillo entre dos átomos ($A^{\delta+} \rightarrow B^{\delta-}$) puede poseer cualquier grado de polaridad, variando de casi cero en determinados enlaces covalentes hasta la total carga eléctrica en un enlace iónico. Por lo que es aparente que no existe una línea de demarcación claramente definida entre los compuestos iónicos y covalentes. La mayoría de las sustancias orgánicas son de carácter iónico, aunque el tricloruro de aluminio y el tetracloruro estánico se pueden mencionar como excepciones bien conocidas. En igual forma, los compuestos orgánicos como regla son covalentes; sin embargo, algunos de ellos, incluyendo ciertos compuestos halogenados, son tan fuertemente polares que pueden ionizarse en disolventes polares apropiados; por lo tanto, reaccionan más rápidamente por un mecanismo de ionización que por un mecanismo de desplazamiento por la retaguardia. La especie iónica R^+, en la cual un átomo de carbono lleva una carga positiva, se conoce como un *ion carbonio.*

$$RCl \rightleftharpoons R^+ + Cl^- \text{ (lentamente)}$$

$$R^+ + Cl^- + H_2O \longrightarrow ROH + HCl \text{ (rápidamente)}$$

6. Ejemplos de reacciones de desplazamientos de halógenos.

6.1 *Desplazamiento por retaguardia del halógeno en el cloruro de n-butilo.* La hidrólisis del cloruro de *n*-butilo producida por ebullición con una solución diluida de hidróxido de sodio procede lentamente por un mecanismo de desplazamiento de retaguardia.



6.2 *Desplazamiento del halógeno en el cloruro ter-butilo por el mecanismo de ionización.* El cloruro de *ter*-butilo se hidroliza con más rapidez que el cloruro de *n*-butilo, y por el mecanismo de ionización. Entre las razones para la hidrólisis por ionización del cloruro de *ter*-butilo, mientras el cloruro de *n*-butilo sigue el mecanismo de desplazamiento en retaguardia, están: (1) la de que el ion carbonio terciario es más estable, por lo que se forma con mayor facilidad, que un ion carbonio primario; (2) que los tres grupos metilos protegen al átomo central del ataque por la retaguardia, y (3) que los tres grupos y el átomo de carbono central tienden a alcanzar una configuración planar, expulsando al átomo de cloro

como un ion cloruro. Después de que se ha formado el catión *ter*-butilo, una molécula de agua puede aproximarse al ion carbonio planar por cualquier lado. Las consideraciones espaciales de estos mecanismos de reacción requerirán posteriormente nuestra atención en el Cap. 12 (Pág. 289).

6.3 *Ionización del trifenilclorometano.* En el trifenilclorometano preparado a partir del benceno y el tetracloruro de carbono por la reacción de Friedel-Crafts (Pág. 110), la repulsión estérica entre

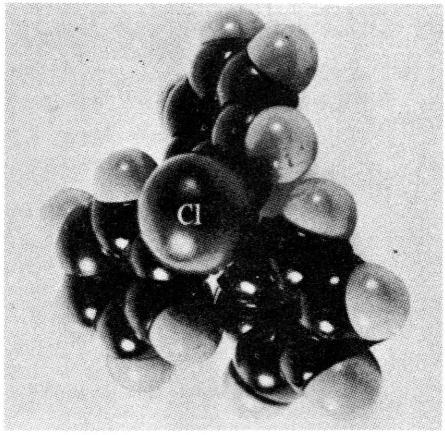
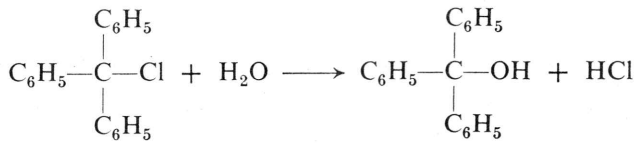


FIG. 10. La tensión posterior en la molécula del trifenilclorometano

los tres grandes grupos fenilo es mucho mayor que entre los tres grupos metilo del cloruro de *ter*-butilo que son más pequeños. Debido a esta repulsión, el lado de la molécula que está opuesta al cloro experimenta una elevada tensión y "la tensión posterior" (B tensión), como se le llama, casi fuerza al grupo trifenilmetilo a la configuración casi planar del ion trifenilmetilcarbonio con la consiguiente separación del cloruro que se va como ion. También, el catión trifenilmetilo es un ion carbonio tan excepcionalmente estable, que se forma fácilmente. Por lo que el trifenilclorometano es fuertemente reactivo; por ejemplo, se hidroliza fácilmente a trifenilcarbinol.



Trifenilclorometano Trifenilcarbinol

7. Reacciones de los haluros de alquilo empleados con frecuencia. La sustitución de un átomo de halógeno de un haluro de alquilo, independientemente del mecanismo por el que se efectúe por diferentes átomos o grupos de átomos, sirve para muchos propósitos de síntesis orgánicas, y, por lo tanto, los haluros de alquilo son muy importantes para la preparación de otros compuestos útiles.

7.1 *Desplazamiento por un anión.* Estas reacciones usualmente se producen hirviendo la mezcla de reactivos y proceden por cualquiera de los mecanismos descritos en §§4 y 5.

$$RX + OH^- \longrightarrow \underset{\text{Un alcohol}}{ROH} + X^-$$

$$RX + CN^- \longrightarrow \underset{\text{Un cianuro de alquilo}}{RCN} + X^-$$

$$RX + SH^- \longrightarrow \underset{\text{Un hidrosulfuro de alquilo (mercaptano)}}{RSH} + X^-$$

$$RX + :\begin{array}{c} H \\ | \\ N\text{—}H \\ | \\ H \end{array} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ R\text{—}N\text{—}H \\ | \\ H \end{array}\right]^+ X^-$$

Una sal de alquilamonio

7.2 *Eliminación de un átomo de hidrógeno-β así como el desplazamiento del halógeno con formación de un alqueno.* Cuando se hierve un haluro de alquilo con una alta concentración de una base fuerte, tal como un ion oxhidrilo o un etóxido ($C_2H_5O^-$), experimenta la eliminación de un protón del átomo de carbono-β, así como la pérdida del halógeno; por lo que resulta un alqueno (olefina).

$$\underset{\text{Yoduro de } n\text{-propilo}}{CH_3\text{—}\overset{\overset{H}{|}}{C}\text{—}\overset{\overset{H}{|}}{C}\text{—}\overset{\overset{H}{|}}{C}\text{—}\overset{\curvearrowright}{:}I} \xrightarrow{C_2H_5O^-} \underset{\text{Propileno}}{CH_3\text{—}\overset{\overset{H}{|}}{C}\text{=}\overset{\overset{H}{|}}{C}\text{—}H} + C_2H_5OH + I^-$$

Así, una solución concentrada de hidróxido de potasio en alcohol (potasa alcohólica) con frecuencia es un reactivo útil para la conversión de un haluro de alquilo a un alqueno.

$$\underset{\text{Cloruro de } ter\text{-butilo}}{CH_3\text{—}\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}\text{—}CH_3} + NaOH \longrightarrow \underset{\substack{\text{2-Metilpropano} \\ \text{(Isobutileno)}}}{CH_3\text{—}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\text{=}CH_2} + NaCl + H_2O$$

Los haluros terciarios se convierten fácilmente en alquenos; de hecho, al calentar los haluros terciarios con bases, generalmente se forman alquenos de preferencia a una reacción de desplazamiento de las discutidas en §7.1. Por ejemplo, cuando se calienta el cloruro de *ter*-butilo con una solución de hidróxido de sodio, aunque se forma algo de alcohol *ter*-butílico, el producto principal es el 2-metilpropano (isobutileno).

7.3 *Reducción de haluros de alquilo a alcanos.* La producción de alcanos por reducción de los haluros de alquilo fue estudiada en el Cap. 2 (Pág. 55). Se le recomienda al estudiante que revise ese tema, porque representa una de las propiedades importantes de los haluros de alquilo.

7.4 *Formación del reactivo de Grignard.* Los haluros de alquilo disueltos en éter etílico absoluto, reaccionan con el magnesio para formar los haluros de alquilmagnesio, conocidos como reactivos Grignard. Así, el yoduro de etilo produce el yoduro de etilmagnesio, o, en general, cualquier haluro de alquilo RX produce RMgX.

$$C_2H_5I + Mg \longrightarrow C_2H_5MgI$$

$$RX + Mg \longrightarrow RMgX$$

Los reactivos de Grignard son muy útiles en las síntesis orgánicas. Ya encontramos un ejemplo de su utilidad (Pág. 57) en la preparación de los alcanos y ya tendremos ocasión de usarlos posteriormente al estudiar otras clases de compuestos.

7.5 *Dialquil-zinc.* Los haluros de alquilo forman un compuesto de dialquil-zinc por reacción de un haluro de alquilo con un par de zinc-cobre.

$$2\,C_2H_5I + 2\,Zn \xrightarrow{Cu} ZnI_2 + \underset{\text{Dietilzinc}}{(C_2H_5)_2Zn}$$

El dietilzinc, p.eb. 118°, se inflama espontáneamente al exponerse al aire.

7.6 *Formación de plomo tetraetilo.* La fabricación del conocido agente antidetonante de la gasolina, el tetraetilo de plomo, se efectúa calentando el cloruro de etilo con una aleación de plomo sodio en un recipiente cerrado.

$$4\,C_2H_5Cl + 4\,NaPb \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + 4\,NaCl + 3\,Pb$$

Cuando se ha completado la reacción, se separa el tetraetilo de plomo del recipiente de reacción por destilación con arrastre de vapor.

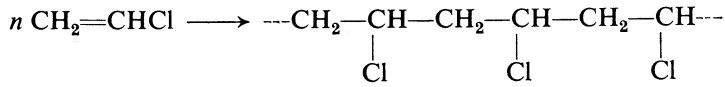
7.7 *Haluros de alquilo por la reacción de Wurtz.* La reacción entre los haluros de alquilo y el sodio metálico (u otros metales

muy activos) se discutió en la Pág. 57 como un método para la preparación de los alcanos.

8. Usos de los haluros de alquilo. Muchos de los haluros de alquilo son sustancias de importancia industrial o en los laboratorios. El bromuro de metilo se emplea para fumigar árboles frutales jóvenes y otras plantas de los viveros antes de trasplantarlos; el cloruro de metilo, transportado en cilindros de acero se usa ampliamente en la fabricación de intermediarios para la industria de colorantes y también como un gas refrigerante. De igual manera el cloruro de etilo tiene propiedades refrigerantes y se utiliza en la práctica médica para producir anestesia local. Cuando se dispersa el cloruro de etilo sobre la piel, la rapidez de su evaporación causa una congelación local e insensibilidad al dolor. La inhalación de vapor del cloruro de etilo produce una anestesia general.

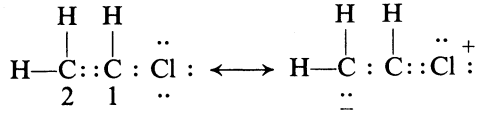
9. Haluros insaturados. Los haluros insaturados pueden utilizarse en la fabricación de plásticos y resinas por el proceso de polimerización o son importantes por su valor en las síntesis orgánicas.

9.1 *Cloruro de vinilo.* El cloruro de vinilo producido a partir del acetileno y el ácido clorhídrico, se polimeriza produciendo una importante resina conocida como "Koroseal".



Cloruro de vinilo

La observación de que el átomo de halógeno del cloruro de vinilo se sustituye con más dificultad que el haluro de un halógeno saturado (por ejemplo, el cloruro de etilo), puede explicarse considerando las dos estructuras siguientes que contribuyen a la verdadera del cloruro de vinilo.



(A) (B)

La unión del átomo de cloro a un átomo de carbono que lleva un doble enlace, permite que el átomo del carbono No. 1 de la estructura A acepte la aportación de un par de electrones adicionales procedentes del átomo de cloro como se muestra en la estructura B, disminuyendo en esta forma la tendencia del átomo de carbono No. 1 de combinarse con algún donador externo de electrones, por ejemplo, un ion oxhidrilo.

Se tiene evidencia adicional para evaluar la contribución de la estructura B en los valores del enlace carbono-cloro para el cloruro de vinilo, que se ha encontrado están a una distancia de 1.69Å, que notablemente es menor que el correspondiente valor de 1.77Å, encontrado en el cloruro de metilo. Por lo que el enlace carbono-cloro del cloruro de vinilo participa parcialmente del carácter de un doble enlace. En este caso, como el de los alcanos y alquenos, una transición de un enlace sencillo a uno doble, está aparejado con una disminución de la distancia entre los centros de los dos átomos (véase la Pág. 21) y un incremento en la fuerza del enlace.

9.2 *Cloruro de alilo.* El cloruro de alilo, es otro útil haluro insaturado, usualmente preparado a partir de la glicerina o el propileno (Pág. 158), constituye un buen ejemplo de un compuesto halogenado que puede reaccionar por un mecanismo iónico. Observe

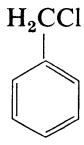
$$\underset{\text{Cloruro de alilo}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl} \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CH_2^+ + Cl^-$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2^+ \longleftrightarrow {}^+CH_2{-}CH{=}CH_2$$

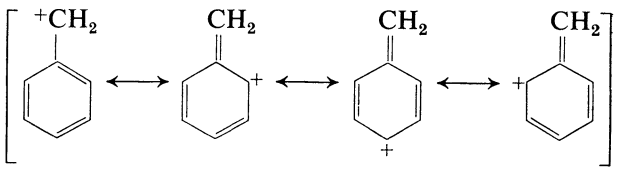
Ion alilcarbonio

que las dos fórmulas para el ion alil carbonio son enteramente equivalentes; por lo que la verdadera estructura del ion no está representada por ninguna de ellas, sino por un híbrido de resonancia que es más estable que cualquiera de las estructuras contribuyentes. La estabilidad del catión favorece la liberación del halógeno como un ion. Por consecuencia, el cloruro de alilo es muy reactivo.

9.3 *Cloruro de bencilo.* El cloruro de bencilo, obtenido por la cloración del tolueno expuesto a la luz solar, tiene algunas propiedades del tipo aromático y otras del tipo alifático. Por ejemplo, el anillo del benceno puede ser nitrado y el átomo de halógeno, que de momento es lo que nos interesa, se sustituye fácilmente por otros átomos o grupos de átomos, tales como los enlistados en §7. La



Cloruro de bencilo



Estructuras contribuyentes del ion bencil-carbonio

pérdida del átomo de cloro como el ion cloruro deja un ion positivo de bencil-carbonio, el cual se estabiliza por su resonancia entre varias estructuras contribuyentes. Por lo tanto, las reacciones de desplazamiento del halógeno pueden ser del tipo de ionización y ocurrir rápidamente.

Incidentalmente, el cloruro de bencilo, el cloruro de alilo y otros compuestos halogenados muy reactivos, producen fácilmente inflamaciones en las membranas mucosas de la nariz y ojos, siendo poderosos irritantes.

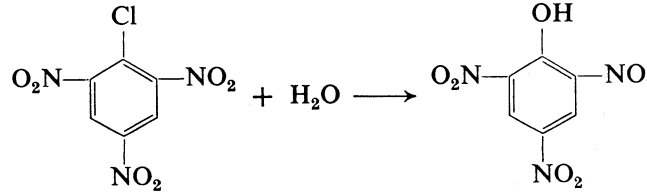
10. Reactividad de los haluros de arilo. Un haluro de arilo típico, como el clorobenceno o el bromobenceno se caracteriza, no tanto por la reactividad de su átomo de halógeno como, contrariamente, por una fuerte inercia para reaccionar a temperaturas ordinarias. Por ejemplo, el clorobenceno puede reflujarse con una solución de hidróxido de sodio, a presión barométrica, por muchas horas, sin que experimente ningún cambio notable. Esta carencia de reactividad se explica en la observación de que (1) el clorobenceno no muestra ningún grado de ionización apreciable, por lo que el mecanismo de reacciones iónicas no opera, y (2) la geometría del anillo del benceno muestra claramente que un ataque por la retaguardia tendría que efectuarse sobre el centro del anillo —una condición que obviamente es muy improbable. Por lo que ninguno de los dos mecanismos por los cuales reaccionan los compuestos orgánicos alifáticos halogenados es aplicable al clorobenceno, por lo que no es sorprendente su inercia.

Por supuesto, la velocidad de una reacción aumenta con la elevación de la temperatura, generalmente duplicándose por cada incremento de 10°C, y empleando aparatos diseñados para resistir temperaturas y presiones elevadas, se puede hidrolizar el clorobenceno hasta fenol.

$$C_6H_5Cl + NaOH \xrightarrow[175\ atmos.]{300°C} C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$$

$$C_6H_5ONa + HCl \longrightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

Los grupos nitro *orto* o *para* con respecto al átomo de cloro, incrementan considerablemente su reactividad. El cloruro de picrilo (2,4,6-trinitroclorobenceno), por ejemplo, se hidroliza fácilmente hasta ácido pícrico.



Cloruro de picrilo Acido pícrico

TABLA 8. CONSTANTES FISICAS DE LOS COMPUESTOS HALOGENADOS

Sustancia	Fórmula	P.EB.	P.F.	Densidad a 20°C
Haluros de alquilo				
Fluoruro de metilo	CH_3F	−78.		
Cloruro de metilo	CH_3Cl	−23.7		
Bromuro de metilo	CH_3Br	4.6		
Yoduro de metilo	CH_3I	42.6		2.279
Fluoruro de etilo	C_2H_5F	−32.		
Cloruro de etilo	C_2H_5Cl	12.3	−138.	
Bromuro de etilo	C_2H_5Br	38.4	−118.9	1.460
Yoduro de etilo	C_2H_5I	72.4	−110.9	1.933
Cloruro de *n*-propilo	$CH_3CH_2CH_2Cl$	46.7	−122.8	0.890
Cloruro de isopropilo	$CH_3CHClCH_3$	34.8	−117.	0.859
Cloruro de *n*-butilo	$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	78.5	−123.1	0.878
Cloruro de *sec*-butilo	$CH_3CH_2CHClCH_3$	68.3	−131.3	0.873
Cloruro de *ter*-butilo	$(CH_3)_3CCl$	50.7	−27.1	0.840
Cloruro de isobutilo	$(CH_3)_2CHCH_2Cl$	68.9	−131.2	0.880
Polihaluros alifáticos				
Cloruro de metileno	CH_2Cl_2	40.2	−96.7	1.336
Bromuro de metileno	CH_2Br_2	97.0	−52.7	2.495
Yoduro de metileno	CH_2I_2	180. dec.	6.1	3.325
Cloruro de etileno	CH_2ClCH_2Cl	83.5	−35.3	1.253
Cloruro de etilideno	CH_3CHCl_2	57.3	−97.4	1.176
Bromuro de etileno	CH_2BrCH_2Br	131.7	10	2.180
Bromuro de etilideno	CH_3CHBr_2	109.		2.055
Flouroformo	CHF_3	20° a 40atm	−63.5	1.489
Cloroformo	$CHCl_3$	61.2	8.3	2.890
Bromoformo	$CHBr_3$	149.6	119.	
Yodoformo	CHI_3	subl.		
Tetracloruro de carbono	CCl_4	76.8	−22.96	1.594
Tetrabromuro de carbono	CBr_4	189.5		3.42
Haluros aromáticos				
Fluorbenceno	C_6H_5F	84.8	−41.9	1.024
Clorobenceno	C_6H_5Cl	132.0	−45.2	1.106
Bromobenceno	C_6H_5Br	156.2	−30.6	1.495
Yodobenceno	C_6H_5I	188.5	−31.3	1.83
o-Diclorobenceno	$C_6H_4Cl_2$	180.4	−17.2	1.306
m-Diclorobenceno	$C_6H_4Cl_2$	172.	−24.8	1.288
p-Diclorobenceno	$C_6H_4Cl_2$	174.	53.1	
Cloruro de bencilo	$C_6H_5CH_2Cl$	179.4	−39.2	1.100
Cloruro de benzal	$C_6H_5CHCl_2$	217.	−16.1	1.290

II. COMPUESTOS POLIHALOGENADOS

11. Dihaluros. Entre los dihaluros orgánicos que tienen mayores aplicaciones útiles pueden mencionarse los siguientes:

(a) El cloruro de metileno es un importante líquido de bajo punto de ebullición usado como disolvente del acetato de celulosa y en el lavado y desengrasado de materiales metálicos y textiles.

(b) El dibromuro de etileno y el correspondiente dicloruro se usan como materias primas en diversas síntesis orgánicas, y como disolventes del hule, grasas, gomas y resinas.

(c) El cloruro de benzal es importante, ya que por hidrólisis produce el benzaldehído.

(d) El *p*-diclorobenceno tiene extensas aplicaciones en la preservación de pieles y ropa de lana, por matar la polilla y sus larvas. Su isómero *orto* se emplea para combatir las termitas y otros insectos.

12. Trihaluros. Los más importantes derivados trihalogenados de los hidrocarburos son los trihaluros del metano, cloroformo, el bromoformo y el yodoformo. Estas sustancias pueden prepararse por un método común a todas ellas, conocido como la "reacción de haloformo".

12.1 *La reacción del haloformo.* Cuando se calienta suavemente una solución de alcohol etílico, yodo y un álcali diluido (NaOH o Na_2CO_3), aparece muy pronto un precipitado amarillo de yodoformo. La reacción completa puede representarse por la siguiente ecuación:

$$CH_3CH_2OH + 4\,I_2 + 6\,NaOH \longrightarrow CHI_3 + 5\,NaI + H{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONa + 5\,H_2O$$

El uso del cloro o el bromo en lugar del yodo en la ecuación anterior, da lugar en forma similar, a la formación de cloroformo o bromoformo, respectivamente. Por lo tanto, esta reacción es denomina la "reacción del haloformo". Se estudiará con más amplitud en la Pág. 198.

12.2 *Cloroformo.* El cloroformo es un líquido incoloro, de olor etéreo y un sabor ardiente y dulzón, se emplea en medicina como un anestésico sedante y antiséptico. Industrialmente se emplea como un disolvente de las grasas, los alcaloides, el yodo, el hule y otras sustancias.

(a) LA OXIDACIÓN DEL CLOROFORMO. Cuando el cloroformo se expone al aire y a la luz solar, se oxida dando cloruro de carbonilo o fosgeno.

$$2\,CHCl_3 + O_2 \longrightarrow 2\,Cl{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl + 2\,HCl$$

El cloroformo oxidado de esta manera, tiene una reacción ácida, forma un precipitado de cloruro de plata cuando se agita con una solución de nitrato de plata y es totalmente inapropiado para usarse como anestésico. La adición de una pequeña cantidad de alcohol etílico al cloroformo inhibe su oxidación y el cloroformo "oficial", usado como anestésico, contiene cerca del 1% de alcohol etílico empleado como antioxidante.

(b) LA PRUEBA DEL ISONITRILO. Cuando se calienta un poco de cloroformo contenido en un tubo de ensaye con unas gotas de anilina y de una solución de hidróxido de sodio, se produce el fenil-isonitrilo (isocianuro de fenilo). El olor de este producto es tan nauseabundo y molesto que su formación se emplea corrientemente como una prueba para el cloroformo.

$$CHCl_3 + \underset{\text{Anilina}}{C_6H_5NH_2} + 3\,NaOH \longrightarrow \underset{\substack{\text{Isocianuro}\\ \text{de fenilo}}}{C_6H_5NC} + 3\,NaCl + 3\,H_2O$$

12.3 *Yodoformo.* El yodoformo, triyodometano, se prepara por la reacción del haloformo previamente descrito (Pág. 130), es una sustancia cristalina, amarilla, con un fuerte olor antiséptico. Es un antiséptico eficaz, pero su olor desagradable es un obstáculo para popularizar su empleo.

13. Tetracloruro de carbono. El producto final de la cloración del metano es el tetracloruro de carbono. Sin embargo, el método más común para fabricar este útil disolvente y extinguidor de incendios, aprovecha la reacción entre el disulfuro de carbono y el cloro en presencia de un catalizador, que puede ser el yodo, el pentacloruro de antimonio o algún otro "transportador de cloro". El monocloruro de azufre producido en la primera ecuación, reacciona con más disulfuro de carbono, como se ve en la segunda ecuación.

$$CS_2 + 3\,Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$
$$CS_2 + 2\,S_2Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 6\,S$$

14. Freón. En los últimos años el diclorodifluormetano (freón, p. eb. $-29.8°$), ha alcanzado un amplio uso como líquido refrigerante en los equipos para aire acondicionado, porque no es inflamable y

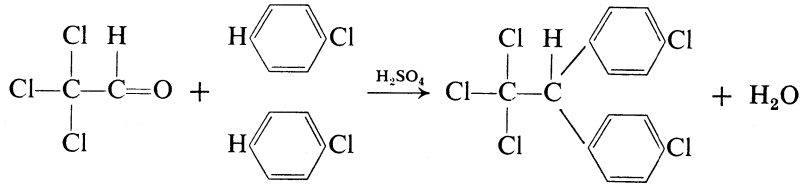
es fisiológicamente inerte. Se fabrica a partir del tetracloruro de carbono y trifluoruro de antimonio.

$$3\ CCl_4 + 2\ SbF_3 \xrightarrow{SbF_5} 3\ CCl_2F_2 + 2\ SbCl_3$$

$$SbCl_3 + 3\ HF \longrightarrow SbF_3 + 3\ HCl$$

El tricloruro de antimonio se vuelve a transformar a trifluoruro de antimonio por la acción del ácido fluorhídrico anhidro.

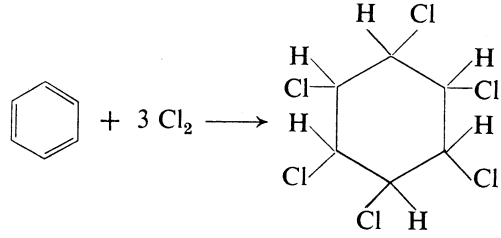
15. Diclorodifeniltricloroetano (DDT). Este compuesto muy halogenado ha alcanzado una gran importancia como insecticida. Puede prepararse calentando una mezcla bien agitada de un mol de cloral anhidro, con dos moles de clorobenceno y cuatro moles de ácido sulfúrico concentrado.



DDT

La preparación de este compuesto fue descrita por Zeidler, en 1874, pero su utilidad como insecticida no se descubrió hasta la Segunda Guerra Mundial.

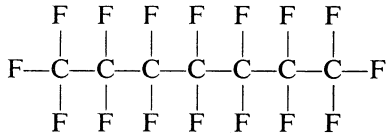
16. 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano. Este compuesto, preparado por la adición de cloro al benceno y conocido por nombres comerciales, tales como "gamexano" o "666", puede existir en nueve formas estereoisómeras (isómeros espaciales, véase la Pág. 281), aunque sólo se conocen cinco de ellas. Un isómero particular, llamado el isómero *gamma* es un insecticida efectivo. Desafortunadamente este isómero, p.f. 112.5°, se obtiene en pequeña proporción; el isómero β, p.f. 312°, es el producto principal de la reacción de adición. La fórmula estructural del gamexano se encuentra en la Pág. 274.



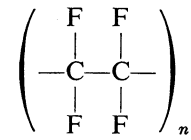
17. Derivados del flúor. La producción de fluoruros orgánicos ha tropezado con muchas dificultades, porque (1) la reacción del flúor con los hidrocarburos es tan fuertemente exotérmica que con faci-

lidad puede volverse explosiva, y (2) el ácido fluorhídrico desprendido; así como el flúor mismo, son muy corrosivos. El estudiante recordará que cuando se graba el vidrio con ácido fluorhídrico, éste convierte la sílice del vidrio en el tetrafluoruro de silicio gaseoso. Empleando equipo de cobre que es relativamente resistente al ataque del ácido fluorhídrico, y controlando apropiadamente las condiciones experimentales, se producen ahora en escala industrial compuestos orgánicos fluorados por sustitución en compuestos saturados, adición a los dobles enlaces, y por otros diversos procesos.

Los compuestos formados sólo por flúor y carbono se conocen como "fluorcarburos" por analogía con el nombre "hidrocarburos", tienen una inercia química comparable a la de los gases inertes (helio, neón, etc.). Un polímero sólido del tetrafluoretileno, conocido como teflón, es resistente a los ácidos, a los álcalis, y hasta al *agua regia* hirviendo. Es interesante notar también que los puntos



Perfluorheptano



Politetrafluoretileno
(Teflón)

de ebullición de los fluorcarburos líquidos son menores que los de los correspondientes hidrocarburos. Por ejemplo, el *n*-heptano (peso molecular = 100) hierve a 98°C, mientras que el perfluorheptano, a pesar de su elevado peso molecular (peso molecular = 388) hierve a 82°C.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba las fórmulas estructurales para cada uno de los siguientes compuestos:

   (*a*) bromuro de isopropilo
   (*b*) bromuro de *sec*-butilo
   (*c*) bromuro de isobutilo
   (*d*) bromuro de *ter*-butilo
   (*e*) 2-cloropentano
   (*f*) 1-bromo-2-metilpropano
   (*g*) cloruro de bencilo
   (*h*) trifenilclorometano.

2. Clasifique cada uno de los compuestos de la pregunta 1 como primarios, secundarios o terciarios.

3. Escriba una ecuación para mostrar la preparación de:

   (*a*) yoduro de *n*-propilo a partir de un alcohol
   (*b*) cloruro de *sec*-butilo a partir de un alqueno
   (*c*) *p*-clorotolueno a partir del tolueno
   (*d*) 2-metilpropano a partir del cloruro de *ter*-butilo

(*e*) tetraetil plomo
(*f*) dietilzinc
(*g*) yodoformo a partir del alcohol etílico
(*h*) fosgeno a partir del cloroformo
(*i*) DDT
(*j*) freón

4. Escriba ecuaciones para mostrar la reacción de:

(*a*) cloroformo con anilina + KOH
(*b*) disulfuro de carbono con cloro
(*c*) cloroformo con oxígeno atmosférico
(*d*) un haluro de alquilo con KCN
(*e*) un haluro de alquilo con NaSH
(*f*) un haluro de alquilo con amoníaco
(*g*) yoduro de *n*-propilo con KOH (o KOC_2H_5)
(*h*) tolueno con cloro en presencia de hierro como catalizador
(*i*) tolueno y cloro a la luz solar.

5. Escriba las ecuaciones que muestran cuatro métodos por los cuales pueden obtenerse haluros de alquilo.

6. Cómo explicaría usted la observación de que:

(*a*) El momento dipolar del clorobenceno es menor que el del cloruro de metilo;
(*b*) Los momentos dipolares del tetracloruro de carbono y del *p*-diclorobenceno son cero;
(*c*) El átomo de cloro del clorobenceno se sustituye con mucha dificultad;
(*d*) El cloruro de *ter*-butilo se hidroliza con mayor rapidez que el cloruro de *n*-butilo;
(*e*) El átomo de cloro del cloruro de arilo es muy reactivo;
(*f*) El átomo de cloro del cloruro de vinilo es mucho menos reactivo que el átomo de cloro en el cloruro de etilo;
(*g*) ¿El átomo de cloro del trifenilclorometano es muy reactivo?

7. ¿Qué porcentaje de bromo hay en el (*a*) bromuro de etilo, (b) en el bromoformo?

8. ¿Qué bromuro de alquilo ($C_nH_{2n+1}Br$) contiene 65.0% de bromo? (*Nota*: el peso molecular de este haluro es $12n + 2n + 1 + 80$).

9. En un experimento de laboratorio usando el procedimiento de §2.4 de la Pág. 117, ¿cuál será el porciento de rendimiento teórico que se obtendrá, si 25.4 g de yodo dan 27.2 g de yoduro de *n*-propilo?

10. ¿Qué volumen de etileno medido a 0°C y una atmósfera de presión se combinará por adición en el enlace no-saturado con 8.0 g de bromo? ¿Qué volumen de propano se combinará por adición con este peso de bromo?, ¿y de 2-buteno?

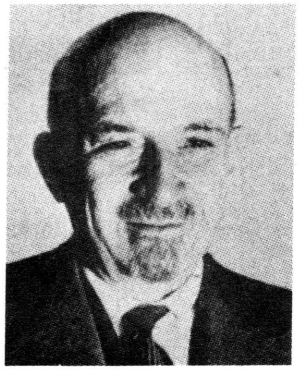
11. Refiriéndonos a la ecuación del §2.2, Pág. 116, ¿qué volumen de ácido se requerirá para que se adicione a un mol de alqueno si se mide el cloruro de hidrógeno como una solución normal del ácido clorhídrico?

12. ¿Qué propiedades permitirán distinguir entre:

    (*a*) el cloruro de benzal y el de *p*-clorobencilo
    (*b*) el benzotricloruro y el cloruro de *p*-clorobenzal
    (*c*) benzotricloruro del 2,4,6-triclorotolueno
    (*d*) ¿El bromuro de *p*-clorobencilo y el cloruro de *p*-bromobencilo?

13. Una sustancia conteniendo C = 30.6%, H = 1.7%, y Br = 67.8%, forma dos derivados mononitrados. ¿A qué compuesto pueden corresponder estos datos?

14. Una sustancia (A) de fórmula $C_7H_6Br_2$ da por hidrólisis un aldehído (B). Por oxidación de B se forma un ácido dibásico del cual sólo se puede obtener un derivado mononitrado. ¿Cuál es el nombre y cuál la fórmula estructural de A?

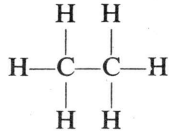


Chaim Weizmann[1]

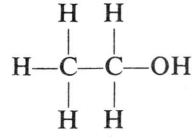
◆◆◆ 6

Alcoholes y Fenoles

1. Introducción. En un sentido formal puede considerarse a una molécula de un alcohol o un fenol como un derivado del agua, en la que se ha sustituido a un átomo de hidrógeno por un radical hidrocarbonado o como un derivado de un hidrocarburo obtenido por sustitución de uno de los átomos de hidrógeno por un grupo oxhidrilo.

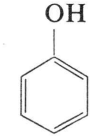


Etano



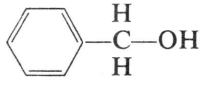
Alcohol etílico

Benceno

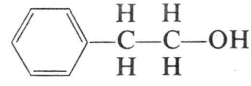


Fenol

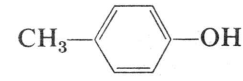
Un hidrocarburo que contiene tanto un núcleo aromático como una cadena alifática puede relacionarse con los alcoholes o los fenoles.



Alcohol bencílico



Alcohol β-feniletílico

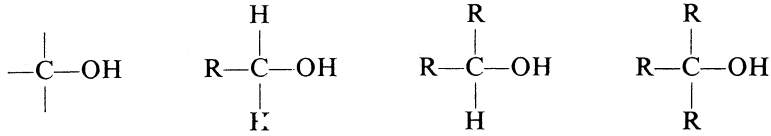


p-Cresol
(un fenol)

[1] **Chaim Weizmann (1874-1952) alcanzó fama como científico y como estadista. Mientras trabajaba en Inglaterra, durante la Primera Guerra Mundial, desarrolló un proceso de fermentación para producir acetona y alcohol *n*-butílico, y en sus últimos años influyó considerablemente para la fundación de la nación israelita.**

Aunque los alcoholes y los fenoles tienen algunas propiedades muy parecidas, también tienen diferencias, tanto de grado como de clase.

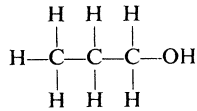
2. Clasificación y nomenclatura de los alcoholes. Ya que un alcohol es un derivado oxhidrilado de un hidrocarburo, se entiende que cada alcohol contiene un grupo de átomos a —C(—)—OH. Esta distribución atómica se denomina un "grupo carbinol". Se observará que este grupo es trivalente y puede unirse a tres átomos de hidrógeno, tres radicales alquilo o a alguna combinación de átomos de hidrógeno y radicales alquilo, o arilo. Por lo que, los alcoholes, como los haluros de alquilo (Pág. 115), pueden clasificarse como primarios, secundarios o terciarios.

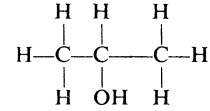


Grupo carbinol — Un alcohol primario — Un alcohol secundario — Un alcohol terciario

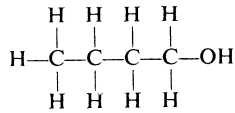
Anteriormente se discutieron los métodos para nombrar a los alcoholes metílico y etílico (Pág. 25); en el Cuadro 2 se encuentran las fórmulas estructurales y varios nombres para los alcoholes propílico y butílico.

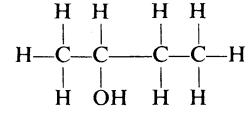
CUADRO 2. FORMULAS Y NOMBRES DE LOS ALCOHOLES



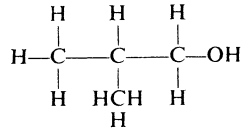


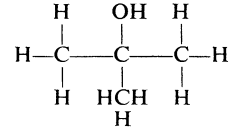
Alcohol *n*-propílico	trivial	Alcohol isopropílico
Etilcarbinol	derivado	Dimetilcarbinol
1-propanol	U.I.Q.P.A.	2-propanol





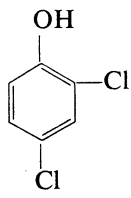
Alcohol *n*-butílico	trivial	Alcohol *sec*-butílico
n-propilcarbinol	derivado	Metiletilcarbinol
1-butanol	U.I.Q.P.A.	2-butanol



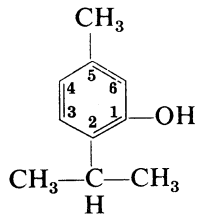


Alcohol isobutílico	trivial	Alcohol *ter*-butílico
Isopropilcarbinol	derivado	Trimetilcarbinol ..
2-metilpropanol-1	U.I.Q.P.A.	2-metilpropanol-2 .

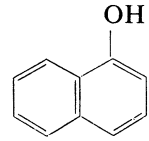
3. Nomenclatura de fenoles. Algunos cuantos compuestos fenólicos, tales como los cresoles y el timol, han recibido nombres triviales, pero la mayoría de ellos se nombran como derivados del fenol o naftol.



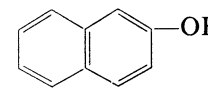
2,4-Dicloro-fenol



Timol (2-Isopropil-5 metilfenol)



α-Naftol



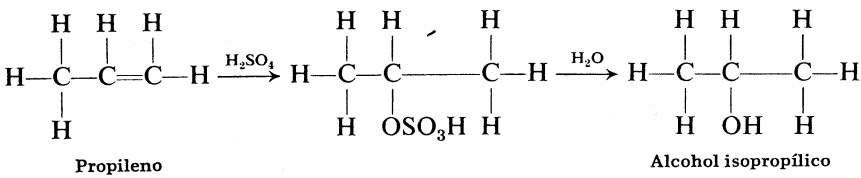
β-Naftol

4. Preparación de alcoholes. La preparación del metanol y etanol se discutió en el Cap. 1. Aquí se presentan los métodos más importantes para obtener algunos de los miembros superiores de la serie.

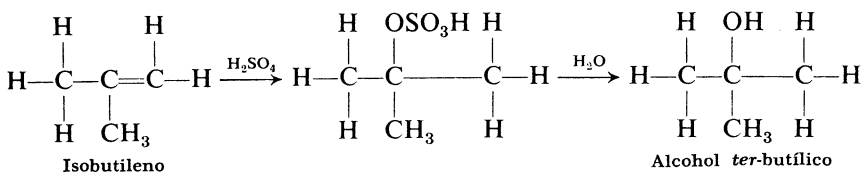
4.1 *Hidrólisis de haluros de alquilo.* Por hidrólisis de los haluros de alquilo, preparados por halogenación de alcanos o por la adición de ácidos halogenhídricos a los alquenos, se forman alcoholes. Por ejemplo, la hidrólisis del 2-cloropentano proporciona el pentanol-2 (uno de los alcoholes amílicos).

$$CH_3CH_2CH_2{-}CHCl{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2{-}CHOH{-}CH_3 + HCl$$

4.2 *Hidratación de alquenos.* El método para la hidratación de etileno que se expuso en la Pág. 28 puede ampliarse a los alquenos superiores con formación de alcoholes secundarios y terciarios. (Ver regla de Markownikoff, Pág. 80).



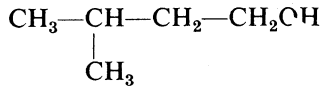
Propileno — Alcohol isopropílico



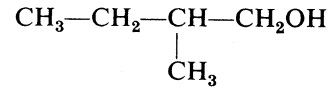
Isobutileno — Alcohol *ter*-butílico

4.3 *Procesos de fermentación.* Los productos de fermentación dependen del material que se ponga a fermentar, así como del organismo fermentante. Por ejemplo, se obtienen grandes cantidades de alcohol *n*-butílico acompañado de acetona y etanol por la fermentación del almidón de maíz con el *Clostridium acetobutylicum* Weizmann. Este proceso ha adquirido una gran importancia dentro de la industria de la fermentación y ha hecho posible disponer de butanol-1 en cantidades industriales y a bajo precio.

Dos de los ocho alcoholes amílico son los principales componentes del aceite fusel, un líquido aceitoso de olor y sabor nauseabundo, producido durante la fermentación de granos (maíz, trigo, etc.). Sin embargo, éstos no se originan del almidón de los granos (L. *amylum,* almidón), como se creyó en una época, sino de los aminoácidos leucina e isoleucina, los cuales son constituyentes de la proteína de los granos (véase el Cap. 17). Los dos alcoholes amílicos así obtenidos son el "alcohol isoamílico" y el alcohol amílico ópticamente activo. La actividad óptica de este último se discutirá en el Cap. 12.



Alcohol isoamílico
(3-metil-butanol-1)

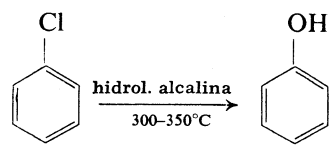


Alcohol amílico ópticamente activo
(2-Metil-butanol-1)

4.4 *Producción de alcoholes a partir de compuestos carbonílicos.* Entre los métodos más importantes para obtener alcoholes figura la reducción de compuestos carbonílicos y el uso del reactivo Grignard. El primero de éstos, involucrando la reducción de aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres y grasas, se presentará en las Págs. 200, 201, 219, 255, 258, respectivamente. La producción de alcoholes mediante la reacción de Grignard se muestra en la Pág. 187.

5. Preparación de fenoles. La producción de alcoholes por hidrólisis de los haluros de alquilo tiene su contrapartida en la hidrólisis del clorobenceno, a temperatura elevada para dar fenol. Sin embargo, los otros métodos expuestos en la sección anterior no son aplicables a la formación de compuestos fenólicos.

5.1 *Por hidrólisis de clorobenceno.* La hidrólisis del clorobenceno se logra sólo a temperatura y presión elevadas (véase la Pág. 128).



5.2 *A partir del bencensulfonato de sodio.* Uno de los métodos más importantes para fabricar el fenol desde hace mucho ha sido la fusión del bencensulfonato de sodio con el hidróxido de sodio.

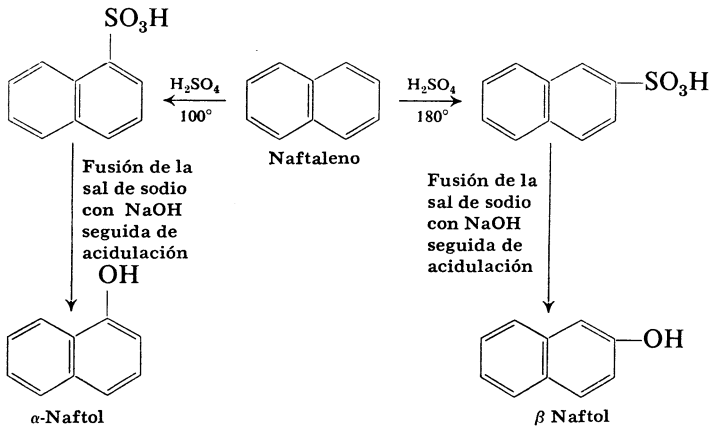
$$C_6H_5SO_3Na + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + C_6H_5ONa + H_2O$$

$$2\,C_6H_5SO_3H + Na_2SO_3 \longrightarrow 2\,C_6H_5SO_3Na + H_2SO_3$$

$$2\,C_6H_5ONa + H_2SO_3 \longrightarrow 2\,C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

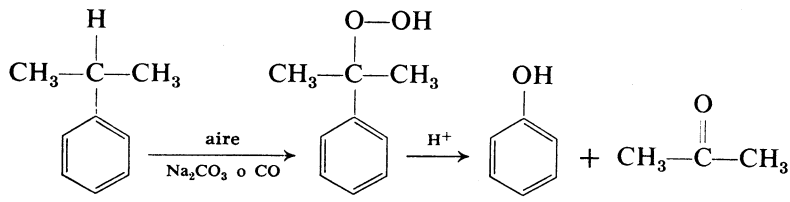
El sulfito de sodio obtenido como subproducto se emplea como catalizador para convertir el siguiente lote de ácido bencensulfónico en su sal sódica, y el anhídrido sulfuroso desprendido en el proceso se introduce en la solución de fenolato de sodio para liberar el fenol.

Los naftoles pueden prepararse por un procedimiento similar.



5.3 *Por hidrólisis de una sal de diazonio.* Este método, presentado en la Pág. 329, frecuentemente se usa en el laboratorio para la preparación de pequeñas cantidades de compuestos fenólicos, pero es demasiado costoso para emplearse comercialmente.

5.4 *A partir del hidroperóxido del cumeno.* Uno de los procesos más nuevos para la fabricación del fenol aplica la oxidación con aire del cumeno (abajo). El primer producto, el hidroperóxido de cumenilo, que se forma en condiciones ligeramente básicas, se traspone hasta fenol y acetona con la ayuda de un catalizador ácido.



6. Propiedades físicas de los alcoholes y los fenoles. Las propiedades físicas, así como las químicas, de los compuestos oxhidrilados están muy influidos por su asociación a través de enlaces de hidrógeno, como se discutió en la Pág. 33. Por ejemplo, sus puntos de ebullición son mucho más elevados de lo que se predeciría en base a los pesos moleculares en su estado de monómeros. La siguiente comparación de los puntos de ebullición y pesos moleculares de los derivados del metano nos muestra que aunque el metanol tiene el peso molecular más bajo de todos los derivados del metano

P.m. 16	P.m. 50.46	P.m. 94.96	P.m. 141.92	P.m. 32
p.eb. 161	p.eb. −23	p.eb. 5	p.eb. 45	p.eb. 66

mostrado a continuación, tiene el punto de ebullición más alto. Esta anormalidad se explica por las asociaciones moleculares. El metanol está asociado; los otros compuestos no lo están.

TABLA 9. CONSTANTES FISICAS DE LOS ALCOHOLES

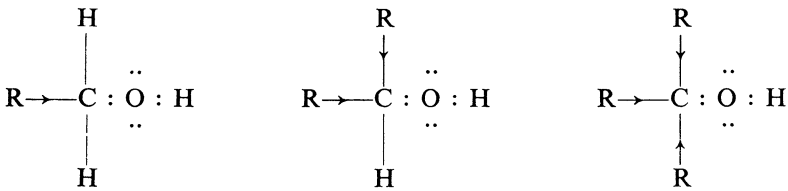
Nombre	Fórmula	P.F.	P.E.	Densidad
Alcohol metílico	CH_3OH	−97.8	64.5	0.792
Alcohol etílico	C_2H_5OH	−117.3	78.5	0.789
Alcohol *n*-propílico	$CH_3—CH_2—CH_2OH$	−127.	97.8	0.804
Alcohol isopropílico	$(CH_3)_2CHOH$	−85.8	82.3	0.786
Alcohol *n*-butílico	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	−89.8	117.7	0.810
Alcohol *sec*-butílico	$CH_3CH_2—CHOH—CH_3$		99.5	0.808
Alcohol *ter*-butílico	$(CH_3)_3C—OH$	25.5	82.8	0.789
Alcohol isobutílico	$(CH_3)_2CH—CH_2OH$	−108.	107.3	0.802
Alcohol *n*-amílico	$CH_3—(CH_2)_3—CH_2OH$	−78.5	137.9	0.817
Alcohol *n*-hexílico	$CH_3(CH_2)_4—CH_2OH$	−51.6	155.8	0.820
Alcohol *n*-heptílico	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	−34.6	175.8	0.817
Alcohol *n*-octílico	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	−16.3	194.	0.827
Alcohol *n*-nonílico	$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$	−5.	215.	0.828
Alcohol *n*-decílico	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	7.	231.	0.829
Alcohol dodecílico (laurílico)	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	24.	259.	0.831
Alcohol tetradecílico	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	38.	167.	0.824^{38}
Alcohol hexadecílico (cetílico)	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	49.3	344.	0.798^{80}
Alcohol octadecílico	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$	58.5	210.5^{15}	0.812^{59}
Alcoholes aromáticos:				
Alcohol bencílico	$C_6H_5CH_2OH$	−153	204.7	1.045
Alcohol α-feniletílico	$C_6H_5—CHOH—CH_3$	——	205.0	1.015
Alcohol β-feniletílico	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	——	220.0	1.017
Trifenilcarbinol	$(C_6H_5)_3COH$	164.2	——	——

De igual manera, el punto de ebullición del fenol es más alto de lo que se predeciría a partir de su peso molecular en una condición no asociada.

El fenol es un sólido incoloro que funde a 43° y hierve a 182°. Se disuelve en el agua a temperatura ambiente hasta un ocho por ciento y el agua se disuelve en el fenol hasta un veintisiete por ciento. El llamado "fenol líquido" es noventa por ciento fenol y diez por ciento agua. La solubilidad del fenol en agua y del agua en el fenol aumenta con la temperatura, y a 65.3° (o mayor) el fenol y el agua son miscibles en todas proporciones.

El fenol es ligeramente ácido y se disocia en iones fenóxido y iones hidrógeno. Su constante de ionización (K_A) es 1×10^{-10} a 25°C. Así, el fenol es más débil que el ácido carbónico, cuya primera constante de ionización es 4.3×10^{-7}. El fenol puede obtenerse a partir de sus sales por la introducción de anhídrido carbónico, una propiedad que pueda usarse para diferenciar el fenol de un ácido carboxílico (véase la Pág. 215, para una discusión de las propiedades de los ácidos carboxílicos).

7. Estructura electrónica de los alcoholes. En determinadas reacciones químicas los alcoholes primarios reaccionan con mayor rapidez que los alcoholes secundarios o terciarios; en otros casos prevalece exactamente el orden opuesto. Estas diferencias en las velocidades de reacción se explican mediante una interpretación electrónica de la estructura molecular de los alcoholes.



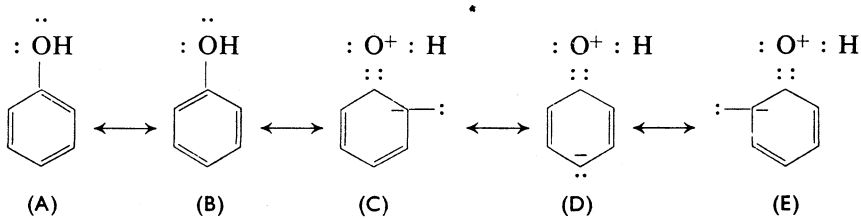
Al estudiar los alcanos (Pág. 62) tuvimos ocasión de observar que el radical metilo o cualquier otro radical alquilo son menos electronegativos, es decir, liberan electrones con mayor facilidad que el hidrógeno. De acuerdo con el mismo efecto de polarización, se esperaría en los alcoholes que la densidad electrónica en el átomo de carbono del carbinol sea mínima en un alcohol primario y en un alcohol terciario. El alcohol terciario, debido al incremento de su carga negativa sobre el átomo de carbono del grupo carbinol, debería retener firmemente el hidrógeno (protón) del grupo oxhidrilo En la siguiente sección encontraremos que la sustitución del átomo de hidrógeno de un alcohol terciario es más lenta y más difícil que el de los alcoholes secundarios o terciarios. También puede

TABLA 10. CONSTANTES FISICAS DE LOS COMPUESTOS FENOLICOS

Nombre	P.F. °C	P.EB. °C	K_A
Fenol	43	182	1.3×10^{-10}
Cresol (*o*)	31	191	0.63×10^{-10}
Cresol (*m*)	10.9	202.2	0.98×10^{-10}
Cresol (*p*)	35.5	202.1	0.67×10^{-10}
Clorofenol (*o*)	7	175	——
Clorofenol (*m*)	32.8	214	——
Clorofenol (*p*)	37	217	7.0×10^{-10}
Nitrofenol (*o*)	45	214.5	5.6×10^{-8}
Nitrofenol (*m*)	96	194^{70}	1.0×10^{-8}
Nitrofenol (*p*)	114	——	9.6×10^{-8}
2,4-Dinitrofenol	114	——	1.0×10^{-4}
Acido pícrico	122.5	——	1.64×10^{-1}
Pirocatecol	105	240	3.3×10^{-10}
Resorcinol	110	280	3.6×10^{-10}
Hidroquinona	170.3	285^{730}	1.1×10^{-10}
Pirogalol	133	309	——
Oxihidroquinona (1,2,4)	140.5	——	——
Floroglucinol	217	Subl.	4.5×10^{-10}

razonarse que la elevada densidad electrónica sobre el carbono del carbinol haría que los electrones no compartidos del átomo de oxígeno estén más disponibles para un aceptor de electrones que los pares análogos de electrones de los alcoholes secundarios o terciarios. En consecuencia, el alcohol terciario deberá ser la base más fuerte, según el concepto de Lewis, y el alcohol primario el ácido más fuerte. Esta supuesta situación concuerda con el comportamiento experimental de los alcoholes.

8. Estructura electrónica del fenol. La molécula del fenol es un híbrido de resonancia a cuyas propiedades aportan importantes contribuciones las estructuras siguientes:



Las fórmulas A y B representan la resonancia del anillo del benceno, sobre la cual está superpuesta la contribución del grupo oxhidrilo indicado por las fórmulas C, D y E. Debido a esta distribución electrónica se pueden predecir las siguientes propiedades del fenol:

(a) Como consecuencia de la carga positiva parcial en el átomo de oxígeno, el protón será retenido débilmente, es decir, el fenol será ácido.
(b) La carga positiva parcial sobre el oxígeno disminuirá la tendencia del grupo oxhidrilo a ser sustituido por átomo de halógeno por la acción de un haluro de fósforo o ácidos halogenhídricos.
(c) La sustitución sobre el anillo se producirá con mayor facilidad que en el benceno y se efectuará en las posiciones *orto* y *para*.
(d) La creciente densidad electrónica en el anillo producirá por oxidación la ruptura o la unión de varios anillos, produciéndose productos coloridos complejos.

Todo este esperado comportamiento corresponde a las propiedades del fenol observadas experimentalmente.

PROPIEDADES QUIMICAS DE ALCOHOLES Y FENOLES

9. Reacciones como ácido. El fenol también conocido como ácido carboxílico es más ácido que un alcohol y fácilmente se convierte en su sal de sodio (fenóxido de sodio) soluble por reacción con una solución de hidróxido de sodio; los alcoholes usualmente requieren sodio metálico.

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow H_2O + C_6H_5O^-Na^+$$

$$2\,CH_3OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,CH_3O^-Na^+ + H_2$$

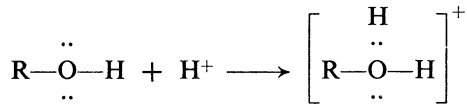
Las velocidades relativas a las cuales reaccionan los alcoholes con el sodio son primarias > secundarias > terciarias. Estos resultados están de acuerdo con las deducciones de las fórmulas electrónicas expuestas en la sección anterior. Los alcoholes son ácidos extremadamente débiles y sus sales son fácilmente hidrolizadas por el agua.

$$RONa + H_2O \rightleftharpoons ROH + NaOH$$

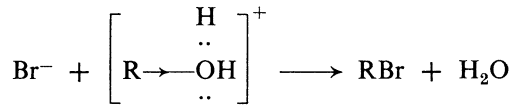
10. Reacciones como bases. Los alcoholes pueden donar electrones (como bases) en reacciones con ácidos o haluros de fósforo; por otra parte, los fenoles, debido a su estructura electrónica, tienen poca tendencia a reaccionar como bases.

10.1 *Los fenoles son bases débiles.* Los compuestos fenólicos y el fenol mismo generalmente son bases tan débiles que no reaccionan en condiciones ordinarias con los ácidos halogenhídricos. (Ver las estructuras contribuyentes C, D y E, Pág. 144.)

10.2 *Los alcoholes como bases en reacción con ácidos.* Los estudios del mecanismo de esta reacción han revelado que debido a los pares de electrones no compartidos que están en el átomo de oxígeno, la molécula de alcohol puede aceptar un protón del ácido, formando un ion alquilhidronio.

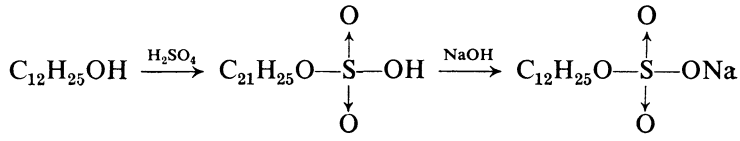


Ahora el átomo de oxígeno tiene un poco menos de su usual densidad electrónica y atrae electrones del átomo de carbono adyacente, el cual, a su vez, puede entonces atraer y finalmente combinarse con el anión del ácido (por ejemplo, Br^-), ya sea por un desplazamiento de retaguardia o un mecanismo iónico.



Las reacciones con los ácidos halogenhídricos, como la que se acaba de describir, son comunes a las tres clases de alcoholes y las velocidades relativas a las cuales reaccionan son terciaria > secundaria > primaria. Estos resultados tienen un orden opuesto al que se observó en la reacción de los alcoholes con el sodio y son consistentes con las predicciones que pueden hacerse de acuerdo con las fórmulas electrónicas de la Pág. 143. El alcohol terciario tiene la máxima densidad electrónica en el átomo de carbono del grupo carbonilo y este centro muy negativo empuja inductivamente los electrones hacia el oxígeno. En consecuencia, los pares de electrones no compartidos que están en el átomo de oxígeno tendrán la máxima capacidad para aceptar el protón del ácido en el caso del alcohol terciario.

Los alcoholes reaccionan con el ácido sulfúrico formando sulfato ácido de alquilo. El alcohol etílico y el ácido sulfúrico producen el sulfato ácido de etilo, que es el mismo compuesto que se obtiene por la absorción de etileno en ácido sulfúrico, Pág. 28. Los álcalis convierten los sulfatos ácidos de alquilo en sus sales de sodio, algunas de las cuales, siempre que los radicales de alquilo sean grandes, son excelentes detergentes.



Alcohol laurílico — Sulfato ácido de laurilo — Sulfato ácido de laurilo (un buen detergente)

10.3 *Reacción con haluros de fósforo.* Frecuentemente los yoduros de alquilo se preparan por la reacción de alcoholes con fósforo y yodo. Este procedimiento es el más apropiado para la pro-

$$2\,P + 3\,I_2 \longrightarrow 2\,PI_3$$

$$3\,C_2H_5OH + PI_3 \longrightarrow 3\,C_2H_5I + H_3PO_3$$

ducción de yoduros, da resultados regulares con los bromuros, pero generalmente da pobres rendimientos con los cloruros. Aunque la reacción de los alcoholes con tricloruro de fósforo o pentacloruro de fósforo produce ciertas cantidades de cloruros de alquilo, los principales productos son los fosfitos de alquilo, R_3PO_3, o fosfatos de alquilo R_3PO_4, respectivamente.

El fenol y los haluros de fósforo rara vez dan más de un 5% de rendimiento de haluros de arilo. El principal producto de la reacción del fenol con pentacloruro de fósforo u oxicloruro de fósforo es el trifenilfosfato, el que junto con el fosfato de tricresilo (FTC), se emplea como plastificante de lacas y plásticos, así como un aditivo para la gasolina.

$$3\,C_6H_5OH + POCl_3 \longrightarrow \underset{\text{Fosfato de trifenilo}}{(C_6H_5O)_3PO} + 3\,HCl$$

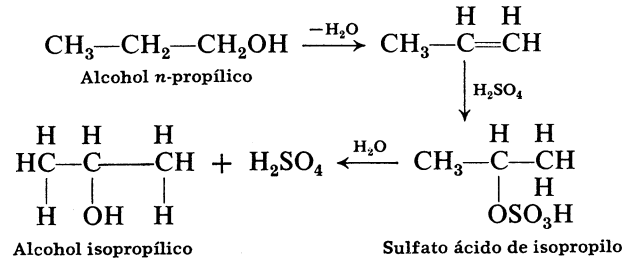
11. Deshidratación. La deshidratación de alcoholes produce éteres o alquenos; los fenoles sólo dan éteres, ordinariamente por un proceso indirecto.

11.1 *Formación de éteres.* La pérdida de una molécula de agua de los grupos oxhidrilos de dos moléculas de alcohol resulta en la formación de un éter. Esta transformación queda demostrada en principio por la ecuación siguiente, que se discutirá con más detalles en la Pág. 167; rara vez son aplicables a compuestos fenólicos.

$$C_2H_5OH + HOC_2H_5 \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Eter etílico}}{C_2H_5—O—C_2H_5}$$

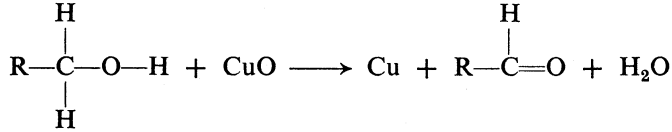
11.2 *La formación de olefinas.* La deshidratación vigorosa de los alcoholes para preparar olefinas fue discutida en la Pág. 72 y no es necesario repetirla. Se recomienda leer otra vez desde §4.2 (Cap. 3) empezando en la Pág. 72.

11.3 *Conversión de alcoholes primarios a secundarios o terciarios.* Por deshidratación de un alcohol a olefina y la hidratación de la olefina es posible convertir un alcohol primario en un alcohol secundario o terciario. Así, si se deshidrata el alcohol *n*-propílico se forma propileno, el cual por absorción en ácido sulfúrico e hidrólisis, se convierte en alcohol isopropílico (un alcohol secundario). La transformación se explica porque la adición del ácido a la olefina sigue la regla de Markownikoff (Pág. 80).

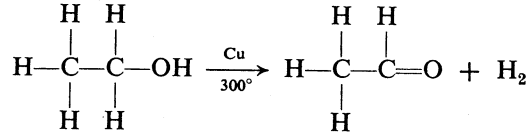


12. Oxidación. Los productos obtenidos por la oxidación de las diversas clases de alcoholes o de fenoles son tan extremadamente diferentes que conviene estudiarlos separadamente.

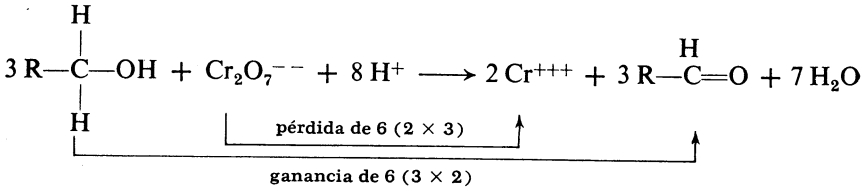
12.1 *Oxidación de alcoholes primarios.* Si se pasa el vapor de un alcohol primario sobre óxido de cobre contenido en un tubo caliente, el alcohol se oxida a un aldehído. El proceso puede representarse por la siguiente fórmula general.



Desde este punto de vista el agente oxidante quitó dos átomos de hidrógeno del alcohol, y la reacción puede considerarse como un proceso de deshidrogenación. De hecho, el alcohol etílico puede deshidrogenarse catalíticamente pasando su vapor sobre cobre a 300°C.

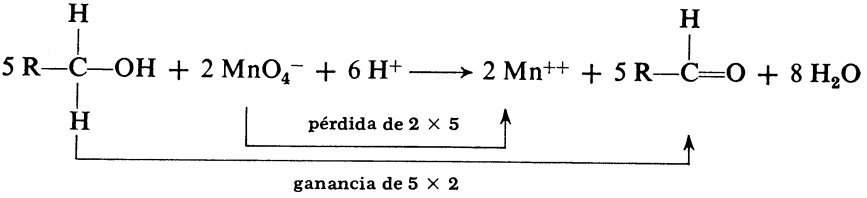


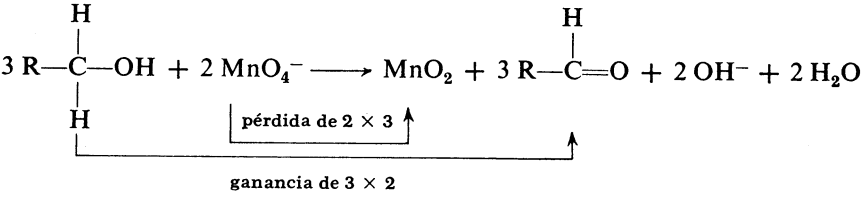
En el laboratorio a menudo se oxidan los alcoholes primarios hasta aldehídos (o los alcoholes secundarios a cetonas) por la acción de una solución acidulada de dicromato de sodio.



Asignando arbitrariamente al hidrógeno un número de oxidación de +1 y al oxígeno −2, encontramos que el número de oxidación de − 1 para el átomo de carbono del grupo carbinol del alcohol y un número de oxidación de +1 para el mismo átomo de carbono en el aldehído. Una ganancia de dos unidades en el número de oxidación (o número de valencia). Ya sea con el alcohol o con el aldehído, la suma algebraica de los números de oxidación del átomo de carbono y los átomos de hidrógeno y oxígeno que están unidos a él debe ser igual a cero. En el ion dicromato cada átomo de cromo tiene un número de oxidación de +6, el cual se convierte en +3 en el ion crómico. Por lo que tres moléculas de alcohol son oxidadas hasta aldehído por un ion dicromato.

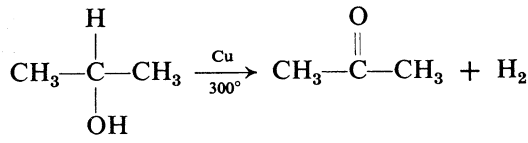
El ion permanganato, aunque rara vez usado para este tipo particular de oxidación (debido a su tendencia a oxidar los aldehídos hasta ácidos), tiene un valor oxidante de 5 en solución ácida y casi 3 en soluciones neutras o alcalinas: Las ecuaciones siguientes sirven para ejemplificar lo anterior:





Conviene repasar la discusión que sobre los números de oxidación se expuso en la Pág. 55.

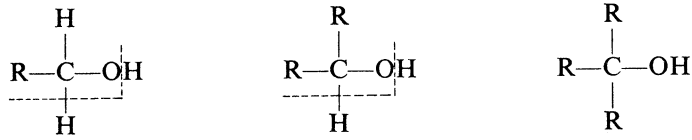
12.2 *Oxidación de alcoholes secundarios.* Un alcohol secundario puede oxidarse hasta cetona, o el mismo resultado puede obtenerse por deshidrogenación catalítica.



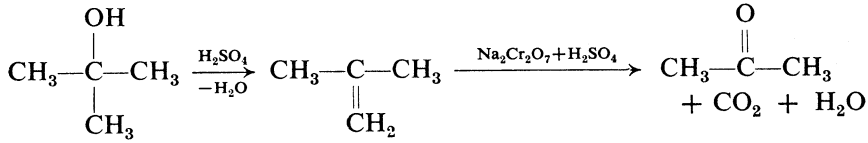
Alcohol isopropílico Acetona

En los experimentos de laboratorio a menudo se oxida el alcohol isopropílico (un alcohol secundario) hasta acetona (una cetona) con dicromato de sodio y ácido sulfúrico.

12.3 *Oxidación de alcoholes terciarios.* En la oxidación de los alcoholes primarios o secundarios se separan dos átomos de hidrógeno a partir del grupo alcohólico con la consiguiente formación de un aldehído en el primer caso y una cetona en el segundo.



Sin embargo, en un alcohol terciario, no es posible separar dos átomos de hidrógeno, porque el átomo de carbono del grupo carbinol no tiene hidrógeno. En consecuencia, un alcohol terciario es resistente a la oxidación. Por ejemplo, el alcohol *ter*-butílico no es atacado por las soluciones neutras o débilmente ácidas de dicromato de sodio por lo que esta prueba es un método apropiado para distinguir un alcohol terciario de un alcohol primario o secundario. Sin embargo, el ácido sulfúrico muy concentrado, convierte rápidamente los alcoholes terciarios a olefinas, las que se oxidan con facilidad. Por lo que las soluciones de dicromato de sodio en ácido concentrado por formar inicialmente una olefina, oxidan un alcohol terciario hasta una cetona, eliminándose uno de los radicales. La oxidación del alcohol *ter*-butílico bajo estas condiciones conduce a la formación de acetona y anhídrido carbónico.



Alcohol *ter*-butílico Isobutileno Acetona

12.4 *Oxidación del fenol.* La reacción de un fenol con agentes oxidantes rara vez conduce a la formación de una sola sustancia. Usualmente el resultado de esta reacción es la formación de una mezcla resinosa muy colorida de composición indefinida. En la prueba del *cloruro férrico,* las soluciones acuosas diluidas del fenol dan una coloración violeta.

12.5 *Resumen de los resultados de la oxidación.*

(a) Bajo condiciones convenientemente controladas, los alcoholes primarios dan aldehídos, los cuales cuando se destilan para separarlos del agente oxidante, reducen el reactivo de Tollens (*la prueba del espejo de plata*).

(b) Los alcoholes secundarios producen cetonas, las que no reducen el reactivo de Tollens.

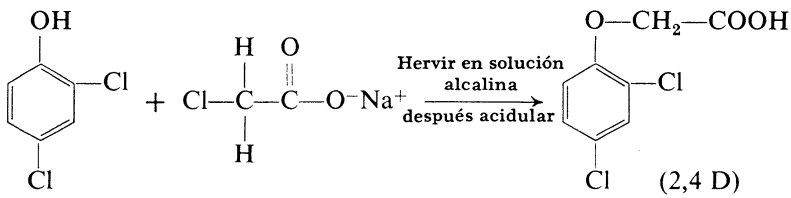
(c) Los alcoholes terciarios resisten la oxidación en soluciones neutras o débilmente ácidas. Con mayores concentraciones del ácido forman cetonas con menor contenido de carbono.

(d) Los fenoles dan materiales coloridos de composición indefinida.

13. Las sustituciones en alcoholes o fenoles. Ya que los alcoholes experimentan pocas reacciones de sustitución en la cadena hidrocarbonada y los fenoles tienen muchas reacciones de sustitución, la discusión de este tópico se limita sólo a este último tipo de compuestos.

13.1 *Halogenación del alcohol etílico.* En solución alcalina la halogenación del alcohol etílico constituye un ejemplo de la reacción del haloformo (véanse las Pags. 130 y 199).

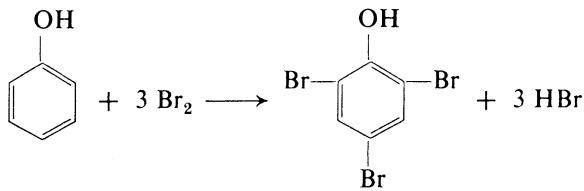
13.2 *Halogenación del fenol.* La cloración directa del fenol produce inicialmente una mezcla de *o*-clorofenol y *p*-clorofenol. La introducción continuada de cloro produce el 2,4-diclorofenol, continuándose hasta el pentaclorofenol. Por reacción con el cloroacetato de sodio, el 2,4-diclorofenol puede convertirse en el matahierbas denominado 2,4 D.



2,4-Diclorofenol — Acido 2,4-diclorofenoxiacético

El pentaclorofenol se usa como un preservativo para la madera y un preventivo del crecimiento de algas.

El agua de bromo es un útil reactivo de laboratorio empleada para convertir el fenol a 2,4,6-tribromofenol. La reacción es rápida y la conversión es cuantitativa.



Tribromofenol-*sim*
(p.f. 96°)

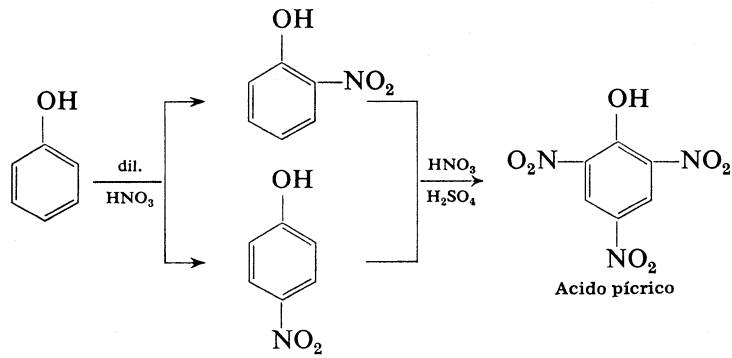
Un exceso de bromo produce un hipobromito $C_8H_2Br_3OBr$, el cual puede reducirse a tribromofenol con una solución de sulfito de sodio.

Se notará que el fenol y la anilina son muy parecidos en sus reacciones con el agua de bromo (véase la Pág. 322).

13.3 *Nitración.* La nitración del fenol con ácido nítrico diluido da una mezcla de *orto* y *para* nitrofenoles. La acción de un ácido más concentrado produce el 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico).

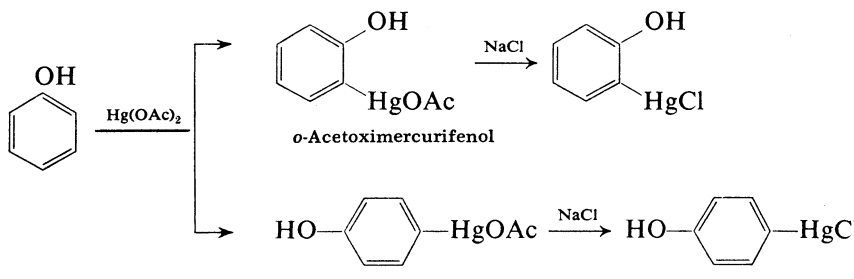
El ácido pícrico es mucho más ácido que el fenol y libera anhídrido carbónico del carbonato de sodio. La cloración del ácido pícrico rompe el anillo de benceno y produce la cloropicrina CCl_3NO_2, también conocida como nitrocloroformo. Es un líquido que hierve a 112°, siendo un potente lacrimógeno y un irritante de los pulmones. La concentración de una parte de cloropicrina en veinte mil partes de aire produce la muerte de los seres humanos.

Mucho se ha escrito con respecto a la interrelación de los explosivos, colorantes y productos medicinales. Por lo tanto, es interesante hacer notar, que el ácido pícrico sirve para estos tres propósitos, ya que es un explosivo potente, tiñe de color amarillo la lana o la seda, y se utiliza en medicina para el tratamiento de las quemaduras.



Acido pícrico

13.4 *Mercuración de fenoles.* La mercuración del fenol se logra fácilmente calentando el fenol con acetato mercúrico. El ace-



o-Acetoximercurifenol

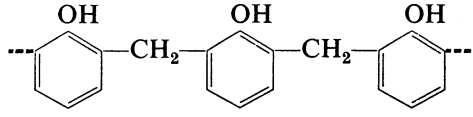
p-Cloromercurifenol

toximercurifenol así formado se convierte en cloromercurifenol, vertiéndolo dentro de una solución de sal.

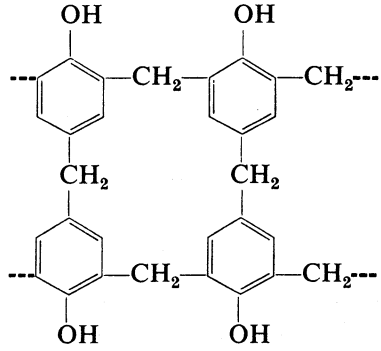
Ya que los compuestos organomercúricos son muy antisépticos, varios de ellos han sido usados ampliamente con este propósito. Los mercuriales apropiados para usarse con agentes esterilizantes deberán ser solubles en el agua, no corrosivos a los tejidos y carecer de acción corrosiva sobre los instrumentos quirúrgicos. El muy conocido antiséptico "mercurocromo" es un derivado fluorescente (Pág. 394). El merthiolate está relacionado con el ácido salicílico, Pág. 221.

13.5 *Condensación con el formaldehído.* La reacción del fenol con el formaldehído conduce a las resinas del tipo de la baquelita, con las cuales se preparan adhesivos para unir la madera laminada (triplay) o se usan como barnices y lacas. Las resinas más polimerizadas se emplean en la fabricación de peines, tapas y cuerpos de pluma fuente, discos de fonógrafo, aislantes eléctricos y muchos otros productos similares.

Las resinas de baquelita son termoplásticas, es decir, pueden moldearse por calentamiento. Son polímeros lineales que contienen alternadamente unidades de fenol y metileno. Cuando la reacción se continúa más allá con más formaldehído y a temperaturas más elevadas, las estructuras lineales se unen por enlaces cruzados, obteniéndose resinas termofijas. Estas últimas una vez moldeadas adquieren una forma definitiva y no se ablandan cuando se les vuelve a calentar. Con el crecimiento en el tamaño de las moléculas



Polímero de condensación lineal



Polímero de condensación reticular o cruzada

se pierden las propiedades fenólicas, de manera que las resinas de peso molecular elevado son químicamente inertes.

14. La toxicidad de los alcoholes y el fenol. El alcohol metílico es un veneno y causa ceguera cuando se ingiere o se absorbe a través de la piel. El alcohol etílico, aunque considerado como un estimulante por los legos en la química, en realidad es un depresor continuo del sistema nervioso central. La aparente estimulación es el resultado de la supresión de inhibiciones. Los alcoholes propílico, butílico y amílico son tóxicos. Un alcohol superior sólido, como el alcohol cetílico, $C_{16}H_{33}OH$, quizás debido a su poca solubilidad, es relativamente innocuo y se usa ampliamente en las lociones de rasurar y otros productos usados como cosméticos.

En el fenol, en solución diluida, a menudo se usa como un antiséptico, pero a altas concentraciones produce extensas necrosis locales, ya sea cuando se aplica a la piel o se ingiere. Se absorbe tan fácilmente a través de la piel o del aire inhalado que en la industria se producen graves intoxicaciones.

15. Los compuestos fenólicos como desinfectantes. Es interesante hacer notar que Lister fue el primero en emplear el fenol como antiséptico en la cirugía. Durante los últimos años se han obtenido muchos otros compuestos que son superiores al fenol en este aspecto, pero el fenol aún permanece como estándar de comparación; el "coeficiente fenólico" de cualquier antiséptico es la relación entre la actividad germicida del material que se ensaya sobre la del fenol mismo. El resorcinol, el hexilresorcinol, compuestos fenólicos mercurados (tales como el mercurocromo, Pág. 394, y el merthiolate, Pág. 221), y numerosas otras sustancias de carácter fenólico son útiles agentes bactericidas.

ALCOHOLES INSATURADOS

16. Alcohol alílico. El alcohol insaturado, propen-2-ol-1, $CH_2=CH—CH_2OH$, alcohol alílico, p.eb. 97°, es una sustancia cuya doble función como alqueno y alcohol primario la hace muy útil en muchas síntesis orgánicas. Forma compuestos de adición con el bromo, ácido bromhídrico, ácido hipocloroso, etc., así como también los productos de las reacciones ordinarias de un alcohol primario. Tiene un olor irritante y es un poderoso lacrimógeno.

17. Alcohol cinamílico. El alcohol cinamílico $C_6H_5—CH=CH—CH_2OH$, obtenido por la reducción del cinamaldehído $C_6H_5—CH=CH—CHO$, es un material blanco cristalino (p.f. 35°C) con un olor a jacinto. Los ésteres del alcohol cinamílico se encuentran en el bálsamo de Perú, hojas de canela y aceite de jacinto.

18. Comparación de las propiedades de un fenol y un alcohol. Los fenoles y los alcoholes, como se indicó en la Pág. 137 tienen algunas semejanzas.

TABLA 11. COMPARACION DE LAS PROPIEDADES DE FENOLES Y ALCOHOLES

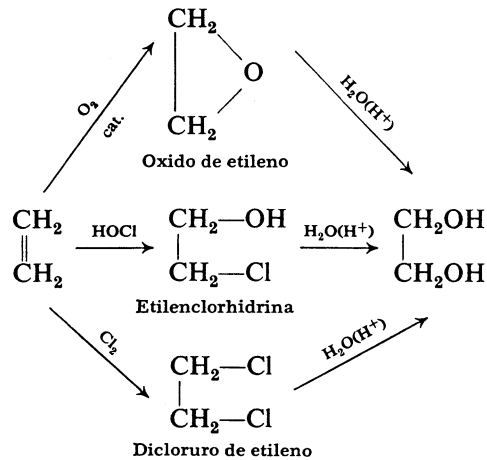
Propiedades fenólicas	Propiedades alcohólicas
Acidez	
Los fenoles son ácidos y se disuelven en álcalis.	Los alcoholes son casi neutros.
Oxidación	
Los fenoles usualmente dan productos coloreados complejos de composición indefinida o desconocida.	Los alcoholes se oxidan con facilidad dando aldehídos o cetonas.
Copulación	
Los fenoles se copulan con las sales de diazonio y forman colorantes azoicos. Véase la Pág. 327.	Los alcoholes no forman colorantes.
Cloruro férrico	
Los fenoles dan reacciones coloreadas con el cloruro férrico.	Los alcoholes no dan reacciones coloreadas con el cloruro férrico.
Acidos halogenhídricos	
Los fenoles no reaccionan.	Los alcoholes producen haluros de alquilo.
Haluros de fósforo	
El fenol da fosfito de trifenilo o fosfato de trifenilo.	Los alcoholes dan haluros de alquilo.

También hemos visto que difieren en algunas propiedades. Sin embargo, las diferencias en todos estos casos no pueden presentarse brevemente, porque las tres clases de alcoholes (primarios, secundarios y terciarios) varían un poco entre sí, y también porque las sustituciones en el anillo de una molécula de fenol modifican sus propiedades fenólicas. No obstante, para la mayoría de los alcoholes y fenoles, pueden señalarse los caracteres diferenciales que figuran en la Tabla 11.

ALCOHOLES POLIOXHIDRILICOS

19. Compuestos polifuncionales. Además de los alcoholes sencillos conteniendo un grupo oxhidrilo en la molécula hay varios compuestos importantes de la familia de los alcoholes que tienen dos o más grupos oxhidrilos. En todas estas sustancias los grupos oxhidrilo están unidos a diferentes átomos de carbono ya que las estructuras moleculares en las que hay dos grupos oxhidrilo en un mismo átomo de carbono sólo representa la forma hidratada de un aldehído o cetona (véase la Pág. 189).

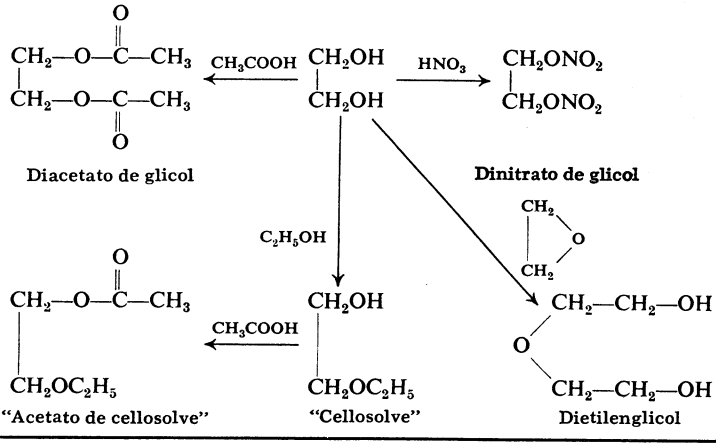
20. El etilenglicol y sus derivados. Uno de los adelantos más sobresalientes de la industria química durante la década de 1920-1930 fue la fabricación y uso en gran escala del etilenglicol, etanodiol, así como de sus éteres y ésteres. Este alcohol dioxhidrílico puede producirse a partir del etileno del "gas de cracking" de las refinerías de petróleo mediante cualquiera de los procesos indicados por las siguientes ecuaciones.



El etilenglicol es un líquido siruposo, incoloro, de sabor dulzón y propiedades tóxicas, usado extensamente como anticongelante en los radiadores de automóvil, como disolvente para colorantes, como un reactivo que junto con el ácido ftálico se emplea para la fabricación de resinas, y como un ingrediente en muchos otros productos comerciales. El uso del etilenglicol en la fabricación de dacrón se muestra en la Pág. 230.

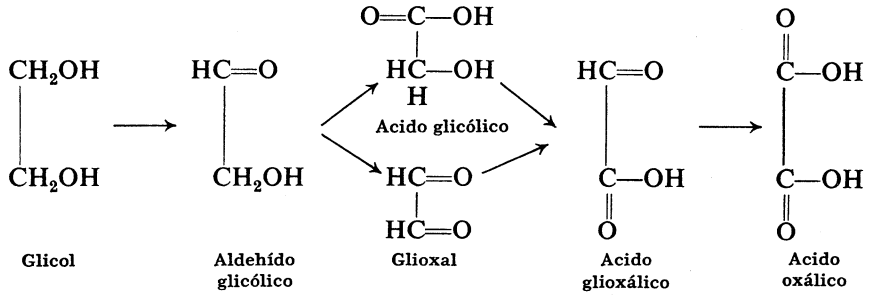
20.1 *Eteres y ésteres del etilenglicol.* El etilenglicol forma fácilmente éteres y ésteres por los procesos indicados en el cuadro siguiente.

CUADRO 3. ETERES Y ESTERES DEL ETILENGLICOL

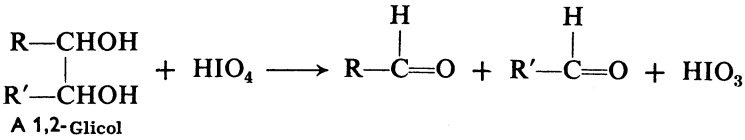


El dinitrato de etilenglicol a menudo se mezcla con el trinitrato de glicerilo (llamado "nitroglicerina") usándose en la elaboración de la dinamita. Los otros ésteres y éteres del glicol se usan como disolventes de la nitrocelulosa, de lacas, de barnices y otros numerosos materiales.

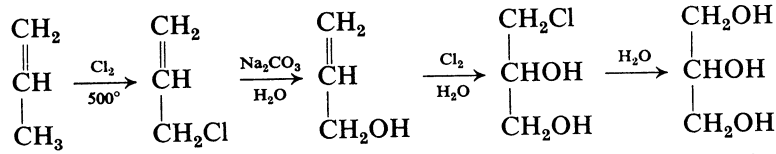
20.2 *Oxidación del etilenglicol.* La oxidación del etilenglicol es interesante, porque ejemplifica cómo puede oxidarse un compuesto polifuncional a través de una serie de etapas. El producto formado en cualquier caso dependerá del *agente oxidante*, la temperatura y otras condiciones bajo las cuales se conduzca a la oxidación.



El tetracetato de plomo y el ácido periódico han mostrado ser reactivos particularmente útiles para la ruptura oxidativa de los glicoles-1,2 a dos aldehídos.



21. Glicerina. La glicerina o propanotriol-1,2,3 es un líquido viscoso e higroscópico, miscible con el agua en todas proporciones, se obtiene como un subproducto en la fabricación de jabón (Pág. 257). Recientemente, se ha desarrollado la producción de la glicerina, en escala industrial, a partir del propileno. El proceso da excelentes rendimientos y ha hecho posible la producción de glicerina a bajo costo a partir de subproductos del petróleo.

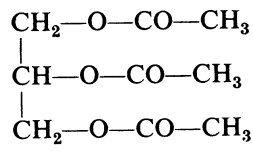


Propileno — Cloruro de alilo — Alcohol alílico — Glicerol monoclorhidrina — Glicerina

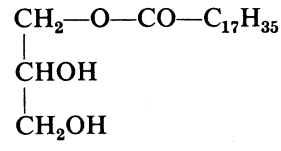
A temperaturas ordinarias la reacción del propileno con el cloro, como era de esperarse, consiste en una adición a la doble ligadura. A temperaturas elevadas, sin embargo, la reacción procede por un mecanismo de radicales libres dando el correspondiente producto de sustitución, el cloruro de alilo.

22. Reacciones de la glicerina. Las reacciones químicas de la glicerina son las que podrían esperarse al inspeccionar su fórmula. Sus dos grupos alcohólicos primarios y su grupo alcohólico secundario forman éteres, ésteres y productos de oxidación en la forma usual. Algunos de estos derivados se discuten en los párrafos siguientes.

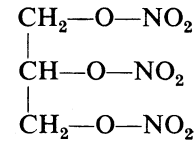
22.1 *Esteres de la glicerina.* La glicerina reacciona fácilmente con el anhídrido acético produciendo el mono-, di-, o triacetato. En forma semejante se comportan otos ácidos o sus anhídridos. El monoestearato de glicerilo se usa como emulsificante, debido a la solubilidad en aceite de su largo radical de hidrocarburo y la solubilidad en agua de la porción de glicerilo de la molécula (ver grasas, Pág. 256).



Triacetato de glicerilo



Monoestearato de glicerilo

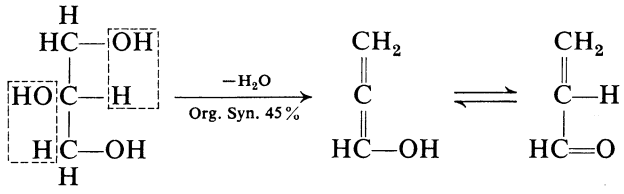


Trinitrato de glicerilo ("Nitroglicerina")

Si con precaución se añade glicerina a una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, mientras la temperatura se mantiene a 10°C, se forma el éster nítrico de la glicerina, o sea el trini-

trato de glicerilo (rendimiento 90-95%). Aunque este compuesto muy explosivo se conoce como "nitroglicerina", en realidad es un éster y no un nitroderivado (comparar en Pág. 305).

22.2 *Deshidratación de la glicerina.* La glicerina se deshidrata cuando se calienta con el sulfato ácido de potasio, produciendo el aldehído acrílico (acroleína).

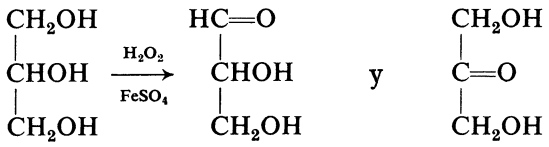


Glicerina — Forma enol — Forma aldo

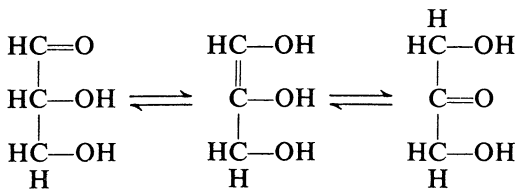
Formas tautómeras de la acroleína

La acroleína es un gran reactivo porque tiene las propiedades tanto de las olefinas como de los aldehídos. Es útil en las síntesis orgánicas, aunque su olor irritante molesta durante su empleo. En la Pág. 177 se encontrará una explicación a las fórmulas *aldo* y *enol.*

22.3 *Oxidación de la glicerina.* La glicerina, igual que el etilenglicol, Pág. 157, puede oxidarse en varias etapas, formando así una serie de productos de oxidación. Los productos de más interés para el presente estudio son el gliceraldehído y la dioxiacetona, debido a su relación con los carbohidratos sencillos (Pág. 370) y porque ambas poseen una forma enólica común.



Aldehído glicérico — Dioxiacetona

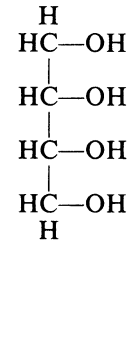


Aldehído glicérico — Forma enólica — Dioxiacetona

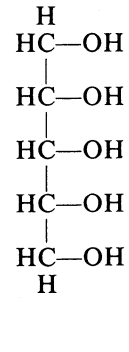
Los equilibrios tautómeros de este tipo son importantes en el estudio de los carbohidratos.

Si se continúa la oxidación, el aldehído glicérico y la dioxiacetona se convierten en mezcla de los ácidos fórmico, acético y oxálico, y finalmente en anhídrido carbónico.

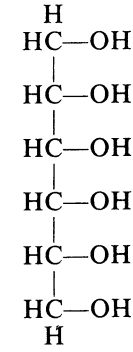
23. Alcoholes polioxihidrílicos. Los alcoholes con cuatro, cinco o seis grupos oxhidrilo pueden obtenerse por reducción de los azúcares. Las fórmulas de algunos de estos alcoholes se muestran a continuación y más adelante se discutirá su relación con los carbohidratos (Pág. 368).



Eritritol



Arbitol
xilitol



Sorbitol
Dulcitol
Manitol

El arabitol y el xilitol son alcoholes pentaoxhidrílicos estereoisómeros, cuya relación se explicará en el Cap. 12. De la misma manera los alcoholes hexaoxhidrílicos se representan aquí por tres estereoisómeros. El sorbitol, el dulcitol y el manitol.

24. Determinación del número de grupos oxhidrílicos en un alcohol polioxhidrílico. Al efectuar cualquier examen de un compuesto polioxhidrílico con el propósito de encontrar su fórmula estructural, o por lo menos obtener alguna información al respecto, es importante determinar el número de grupos oxhidrilo presentes en la molécula. Esta información puede obtenerse por la siguiente secuencia de experiencias:

(a) Determinación del peso molecular del compuesto original.

(b) Calentamiento del compuesto polioxhidrílico con anhídrido acético y purificación cuidadosa del producto totalmente acetilado. Cada grupo oxhidrilo original se habrá convertido en un grupo acetoxi [$R(OH)_x \rightarrow R(OOC—CH_3)_x$]. Por esta acetilación el átomo de hidrógeno (peso atómico = 1) de cada grupo oxhidrilo ha sido reemplazado por un grupo acetilo ($CH_3CO = 43$) y el peso molecular del derivado poliacetilado excede al del compuesto polioxhidrílico original en algún múltiplo de 42.

(c) Determinar el peso molecular del derivado poliacetilado, y calcular el aumento de peso molecular sustrayéndole el peso molecular del compuesto original.

(d) Dividir el aumento de peso molecular entre 42.

EJEMPLO. La glucosa, $C_6H_{12}O_6$, tiene un peso molecular de 180. Después de la acetilación exhaustiva con anhídrido acético, da un derivado poliacetilado, cuyo peso molecular es 390.

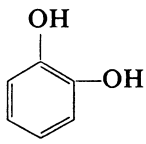
$$\frac{390 - 180}{42} = \frac{210}{42} = 5$$

Por lo tanto, la glucosa contiene cinco grupos oxhidrílicos en la molécula (véase la fórmula, Pág. 368).

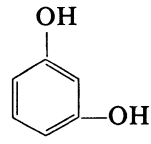
POLIFENOLES

Los fenoles, así como los alcoholes, pueden contener más de un grupo oxhidrilo en la molécula. Varios de estos polifenoles o sus derivados, se encuentran en muchos tejidos vegetales y animales, otros a menudo se preparan por síntesis; se usan con muy diversos propósitos industriales y científicos. Entre sus propiedades químicas, merece mencionarse que al aumentar el número de grupos oxhidrilos en una molécula fenólica se incremente considerablemente su poder reductor, particularmente en soluciones alcalinas.

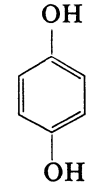
25. Difenoles, fenoles dioxhidrílicos. De los tres fenoles dioxhidrílicos, catecol, resorcinol, e hidroquinona, el último probablemente es más conocido por el estudiante, debido al uso en revelados fotográficos. El éter monometílico del catecol, llamado guayacol, se encuentra en el alquitrán de la madera de haya. La mayor parte del guayacol se prepara sintéticamente, a partir del *o*-nitrofenol. La



Catecol (p.f. 105°)

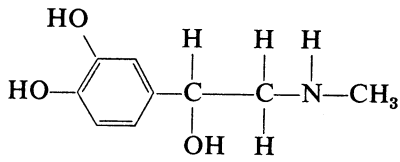


Resorcinol (p.f. 110.7°)

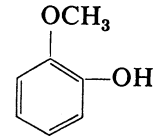


Quinol (p.f. 170.3°)
(Hidroquinona)

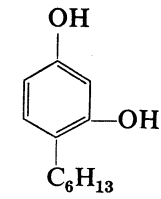
epinefrina, también conocida como adrenalina, es una sustancia secretada por las glándulas suprarrenales y es otro importante derivado del catecol.



Epinefrina



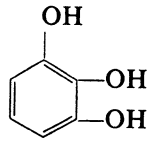
Guayacol



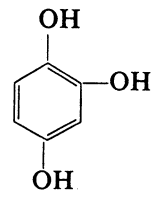
Hexilresorcinol

El resorcinol se utiliza en la fabricación de fluoresceína y otros colorantes similares. Los dos grupos oxhidrílicos fenólicos le imparten al resorcinol, hexilresorcinol y otros compuestos parecidos, diferentes grados de poder antiséptico.

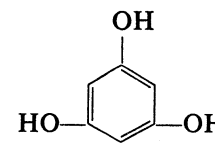
26. Trifenoles, fenoles trioxhidrílicos. De los tres trifenoles isómeros, el pirogalol es el más importante. Se obtiene fácilmente por la descarboxilación térmica del ácido gálico, que se separa del tanino.



Pirogalol
(p.f. 134°C)



1,2,4-Trioxibenceno
(p.f. 140°C)



Floroglucinol
(p.f. 219°C)

Su propiedad más importante, es su acción reductora. En solución alcalina, absorbe tan rápidamente el oxígeno que es útil en el análisis de gases o para mantener condiciones anaeróbicas en un cultivo de bacterias.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba las fórmulas estructurales para cada uno de los siguientes alcoholes, clasifique cada uno como alcohol primario, secundario o terciario, y escriba sus nombres considerándolos como derivados del carbinol:

   (*a*) 2-metilbutanol-1
   (*b*) 3-metilbutanol-1
   (*c*) 2-metilbutanol-2
   (*d*) 2,4-dimetilpentanol-3
   (*e*) 2,5-dimetilhexanol-3
   (*f*) 2,3,5-trimetilhexanol-3.

2. Mostrar mediante ecuaciones cómo es posible preparar:

   (*a*) el metanol a partir del monóxido de carbono e hidrógeno,
   (*b*) etanol a partir del etileno
   (*c*) pentanol-2 a partir del 2-cloropentano
   (*d*) alcohol isopropílico a partir del propileno
   (*e*) alcohol isopropílico a partir del alcohol *n*-propílico
   (*f*) alcohol *ter*-butílico a partir del isobutanol.

3. ¿Cómo explica usted el que los alcoholes tengan puntos de ebullición más elevados que los hidrocarburos de los cuales derivan?

4. ¿Cuáles son los dos productos que se pueden obtener por deshidratación del alcohol isopropílico?

5. Mediante ecuaciones muestre cómo reaccionará el alcohol isopropílico con los siguientes reactivos:

   (*a*) sodio metálico
   (*b*) ácido bromhídrico
   (*c*) triyoduro de fósforo
   (*d*) pentóxido de fósforo
   (*e*) oxidación

6. Un líquido que se desee identificar reacciona lentamente con el sodio metálico y no se oxida cuando se trata con una solución de dicromato de sodio. Reacciona rápidamente con el ácido clorhídrico concentrado formando un cloruro de alquilo que contiene 33.3 por ciento de cloro y cuyo peso molecular es 106.5. ¿Cuál es la probable identidad del líquido original?

7. ¿Qué explicación puede darse sobre el hecho experimental de que los alcoholes terciarios reaccionan más lentamente con el sodio metálico y más rápidamente con los ácidos que los alhocoles primarios?

8. ¿Cómo puede distinguirse un alcohol sólido, como el alcohol cetílico de un hidrocarburo parafínico?

9. Escriba las ecuaciones que muestren cómo puede usarse el alcohol isopropílico en la síntesis de (*a*) propeno, (*b*) 2,3-dimetilbutano, (*c*) 1,2-dibromopropano.

10. Escriba las ecuaciones que muestran:

    (*a*) cómo el fenol puede obtenerse a partir del clorobenceno
    (*b*) el fenol puede prepararse a partir del ácido bencensulfónico
    (*c*) el α-naftol y el β-naftol a partir del naftaleno.

11. Muestre mediante ecuaciones cómo pueden prepararse las siguientes sustancias a partir del etilenglicol:

    (*a*) el éter monoetílico del etilenglicol
    (*b*) el diacetato de etilenglicol
    (*c*) el dinitrato de etilenglicol
    (*d*) el ácido oxálico
    (*e*) el acetato de célosolve
    (*f*) el dietilenglicol

12. ¿Cuáles son los pasos para sintetizar la glicerina a partir del propileno?

13. El peso molecular de cierto compuesto polioxhidrílico se incrementó de 168 a 294 por una acetilación exhaustiva. ¿Qué tantos grupos oxhidrílios tiene el compuesto?

14. Escriba ecuaciones mostrando cómo prepararía:

    (*a*) 2,4 D
    (*b*) 2,4,6-tribromofenol
    (*c*) ácido pícrico
    (*d*) *p*-cloromercurifenol

15. Indique con fórmulas y ecuaciones cómo puede usarse el fenol en la fabricación de plásticos.

16. Compare el comportamiento de los fenoles y alcoholes con los siguientes reactivos:

(*a*) solución de hidróxido de sodio
(*b*) solución de cloruro férrico
(*c*) agentes oxidantes
(*d*) ácidos halogenhídricos
(*e*) haluros de fósforo

Alexander William Williamson[1]

◆◆◆ 7

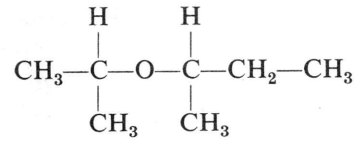
Eteres

1. Tipos de éteres. Los éteres son sustancias cuya fórmula general es ROR. Por consiguiente, pueden ser considerados como dialquil derivados del agua o los análogos orgánicos de los óxidos metálicos. El etil ordinario contiene dos radicales etilo y se llama "éter etílico" o sencillamente "éter".

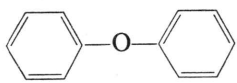
Si las dos radicales de un éter ROR son iguales el éter se clasifica como un éter "simple", en el otro caso se le llama éter "mixto". La nomenclatura de los éteres puede ilustrarse con los siguientes ejemplos:

Eter etílico

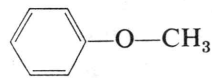
Eter metiletílico



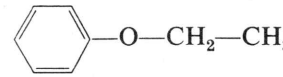
Eter isopropil *sec*-butílico



Eter fenílico



Eter metilfenílico
Metoxibenceno
(Anisol)



Eter etil fenólico
Etoxibenceno
(Fenetol)

---

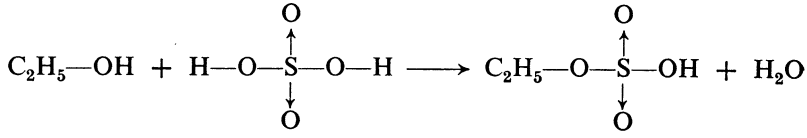
[1] Alexander William Williamson (1824-1904), químico inglés, fue estudiante de Liebig en Giessen. En 1849 fue nombrado profesor de "química práctica" en el *University College*, de Londres, colaboró con esta Institución hasta su jubilación en 1887.

Hay dos procesos generales importantes para la producción de éteres. Cualquiera de éstos es aplicable a la preparación de éteres alifáticos, aunque solamente el último es utilizado ordinariamente para preparar éteres mixtos alifático aromáticos.

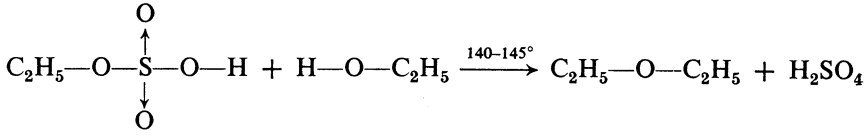
(1) $$R{-}O{-}H + H{-}O{-}R' \xrightarrow[\text{deshidr.}]{\text{agente}} R{-}O{-}R' + H_2O$$

(2) $$R{-}X + Na^+\,{}^-O{-}R' \longrightarrow R{-}O{-}R' + NaX$$

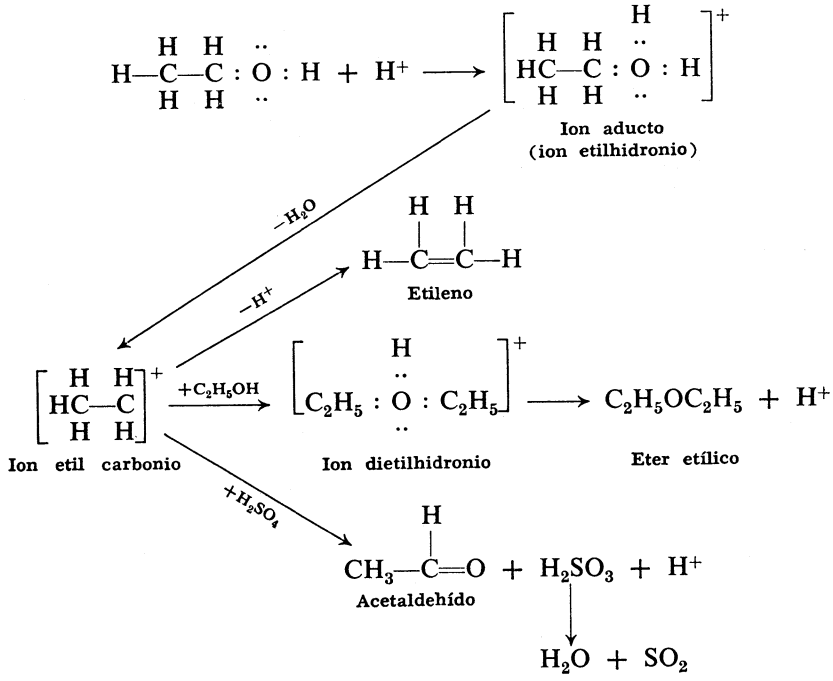
2. Preparación del éter etílico por el método continuo. La preparación de éteres diferentes por deshidratación de los alcoholes apropiados con ácido sulfúrico caliente requiere varios casos, diferentes temperaturas y concentraciones de ácido. Para producir éter etílico, se calienta el ácido sulfúrico concentrado (96-98%) con el alcohol etílico a una temperatura de 140-145°C. Las ecuaciones para representar esta reacción se pueden escribir del siguiente modo:



Sulfato ácido de etilo
(o ácido etil sulfúrico)



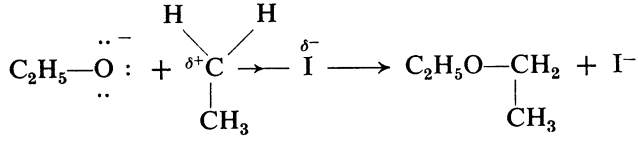
Mientras la reacción anterior está en progreso, también se están produciendo determinados subproductos, porque el ácido sulfúrico caliente no tan sólo deshidrata algo del alcohol a etileno, sino también oxida parte del acetaldehído. Para comprender cómo pueden formarse estos diversos productos, conviene recordar que el alcohol etílico es una base de Lewis, debido a los electrones no compartidos presentes en el átomo de oxígeno. Por lo que, el primer ataque sobre la molécula de alcohol aparentemente la realiza un protón del ácido sulfúrico, dando por resultado la formación de un ion de adición, el cual por pérdida de una molécula de agua, produce un ion etilcarbonio. El ion carbonio es deficiente en electrones (un ácido fuerte según el concepto de Lewis) y puede alcanzar un estado estable por (*a*) pérdida de un protón, (*b*) aceptación de electrones del átomo de oxígeno de una molécula de alcohol, (*c*) por aceptación de electrones del oxígeno de una molécula del ácido sulfúrico (o de un ion bisulfato). Estos tres tipos de transformación pueden representarse de la siguiente manera:



Las velocidades relativas a las que ocurren las reacciones opuestas dependen en gran parte de la temperatura. A 140-145° la más rápida de las tres reacciones es la que conduce a la formación del éter. A las temperaturas de 165-185° la formación de etileno (véase la Pág. 72) se vuelve predominante, acompañada por la producción simultánea del acetaldehído y el anhídrido sulfuroso. Por lo tanto, la temperatura más ventajosa para la producción de éter etílico es 140-145°.

El método que se acaba de describir se puede adaptar a la preparación de muchos éteres alifáticos, pero muy rara vez sirve para producir éteres aromáticos o mixtos alifático-aromáticos.

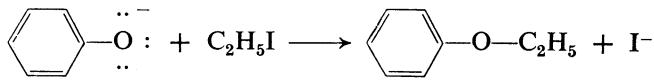
3. Método de Williamson. En 1851, Williamson[2] sintentizó el éter calentando el yoduro de etilo con etóxido de sodio. Esta reacción ilustra el ataque de un anión sobre un haluro de alquilo como se mostró en la Pág. 120.



[2] Véase pie en la Pág. 165.

Como en otras reacciones de este tipo, un fuerte donador de electrones (base de Lewis) inició un ataque nucleofílico sobre un centro ácido (el átomo de carbono parcialmente pobre en carga electrónica) con desplazamiento de una base más débil (el ion yoduro).

En la reacción antes citada, el ion etóxido puede ser sustituido por otro ion alcóxido, o por el ion fenóxido ($C_6H_5O^-$), ya que todos



Eter etil fenílico
(fenetol)

éstos son buenos donadores de electrones. A su vez, el yoduro de etilo puede reemplazarse por otros haluros de alquilo, pero no por haluros de arilo tales como el clorobenceno o bromobenceno. En la Pág. 127 se demostró que los haluros aromáticos son inertes.

Los haluros terciarios, como el cloruro de *ter*-butilo, no pueden usarse con éxito en este tipo de síntesis de éteres porque el grupo terciario cede tan fácilmente un protón al ion alcóxido básico que el producto resultante es un alqueno.

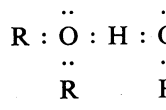
$$(CH_3)_3C{-}Cl + {}^-OR \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + ROH + Cl^-$$

PROPIEDADES FISICAS

4. Puntos de ebullición y solubilidades. Ya hemos visto que, los alcoholes tienen puntos de ebullición considerablemente más elevados que los de los alcanos del mismo contenido de átomos de carbono y hemos explicado este fenómeno por la asociación de las moléculas de alcohol mediante los enlaces de hidrógeno. La estructura molecular de un éter, sin embargo, debido a la ausencia de un grupo oxhidrilo no permite los enlaces de hidrógeno, y es interesante notar que el punto de ebullición de un éter es notablemente menor que el del alcohol a partir del cual se preparó y mucho menor que el del alcohol con el mismo contenido de carbono. El alcohol etílico, por ejemplo, hierve a 78°, el éter etílico a 35°; y el alcohol *n*-butílico (isómero del éter etílico) a 117°. Si consideramos el átomo de oxígeno (peso atómico 16) reemplazando a un grupo CH_2 (peso 14) de un alcano, encontramos que, el punto de ebullición de un éter es casi el mismo que el de un hidrocarburo parafínico de aproximadamente el mismo peso molecular. Por consiguiente, el éter metílico puede compararse con el propano, el éter metil etílico con el butano, etcétera.

Eter metílico	p.eb.	−24.9	Propano	p.eb.	−44.5
Eter metil etílico	p.eb.	7.9	Butano	p.eb.	0.5
Eter etílico	p.eb.	34.5	Pentano	p.eb.	36.2
Eter *n*-propílico	p.eb.	89.0	Heptano	p.eb.	98.4
Eter *n*-butílico	p.eb.	140.9	Nonano	p.eb.	150.6

Los éteres son incapaces de formar enlaces de hidrógeno entre sus propias moléculas. Pero todavía es posible la asociación de las moléculas de éter con el agua. Como resultado de esta asociación el éter etílico tiene aproximadamente la misma solubilidad en el agua que su isómero el alcohol *n*-butílico.



Coasociación del éter y el agua

El éter etílico es soluble en el agua hasta cerca de un 8% a temperatura ambiente, pero su solubilidad se reduce a menos de la mitad de este valor por saturación del agua con sal (efecto de salado). Las moléculas de éter son principalmente de tipo hidrocarbonado y por eso los éteres son fácilmente solubles en los hidrocarburos.

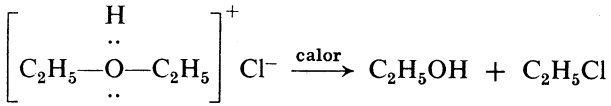
TABLA 12. CONSTANTES FISICAS DE LOS ETERES

Nombre del éter	p.eb.	Densidad	Nombre del éter	p.eb.	Densidad
Metílico	−24.9	——	Metiletílico	7.9	0.697
Etílico	34.5	0.714	Metil-*n*-propílico .	38.9	0.738
n-Propílico	89.	0.747	Metilisopropílico .	32.5	0.735
Isopropílico	68.7	0.735	Metil-*n*-butílico ...	70.3	0.744
n-Butílico	140.9	0.769	Etil *n*-propílico ..	61.4	0.732
n-Amílico	190.	0.774	Fenílico	259.	1.072
Vinílico	39.		Anisol	155.8	0.994
Alílico	94.3	0.805	Fenetol	172.	0.965

PROPIEDADES QUIMICAS

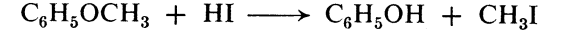
5. Sales de oxonio. Comparados con los alcoholes y fenoles, los éteres son relativamente inertes. Por ejemplo, no reaccionan a temperatura ambiente con el sodio metálico, ni con los haluros de fósforo. Por supuesto los éteres aromáticos como el éter fenólico o anisol, fácilmente experimentan reacciones de bromación u otras sustituciones aromáticas, principalmente en la posición *para*, pero los éteres alifáticos carecen de este tipo de comportamiento. Muchas de las reacciones de los éteres dependen de la formación inicial de una sal de oxonio como se muestra en el §5.1.

5.1. *Ruptura de la unión etérea.* Todos los éteres tienen la posibilidad de reaccionar con los ácidos porque el átomo de oxígeno, debido a la presencia de sus electrones solitarios, es un centro básico. Por ejemplo, el ácido clorhídrico gaseoso se disuelve fácilmente en el éter etílico con desprendimiento de calor y la formación del cloruro de dietil oxonio. Sales similares de oxonio, también llamadas sales de hidronio, son formadas con el agua (Pág. 34) y con los alcoholes (Pág. 36) por tratamiento con ácidos minerales. A baja temperatura las sales oxonio se separan en forma de cristales. Cuando se calientan estas sales formadas por los éteres con un exceso de ácido, a menudo en un recipiente de presión, se rompe el enlace etéreo, formándose un alcohol (o fenol) y un haluro de alquilo.

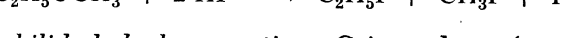


Cloruro de dietiloxonio
p.f. −97°

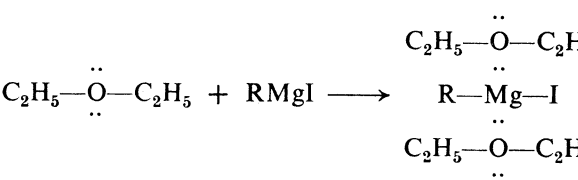
La ruptura de un éter metílico por calentamiento con ácido yodhídrico ocurre tan fácilmente que en muchos casos esta reacción se caracteriza por la producción de yoduro de metilo, el cual fácilmente se puede remover por destilación, constituyendo una prueba conveniente para detectar la presencia de un grupo metoxilo en un compuesto cuya estructura molecular se esté investigando. Por ejemplo, cuando se calienta el anisol con ácido yodhídrico produce yoduro de metilo y fenol.



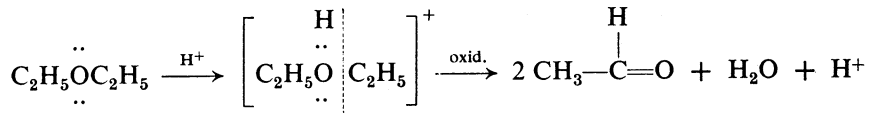
El uso de un exceso de ácido yodhídrico no convierte al fenol en yoduro de fenilo; sin embargo, si ambos grupos del éter son alifáticos, como el éter metiletílico, se obtienen dos yoduros de alquilo.



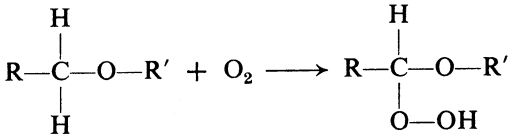
5.2. *Solubilidad de los reactivos Grignard en éter.* La solubilidad de los reactivos Grignard en éter está asociada con la producción de un "etearato" comparable a la formación de los hidratos de muchas sales.



6. Oxidación de los éteres. Con las soluciones ácidas de los agentes oxidantes fuertes, tales como el dicromato de potasio, un éter forma los mismos productos que se obtienen por la oxidación del alcohol correspondiente. Así el éter etílico, por ejemplo, produce acetaldehído.



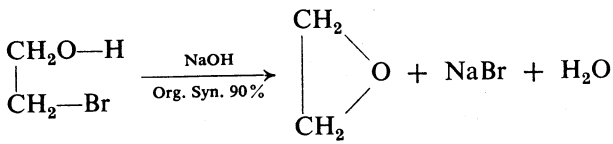
Formación de peróxidos. Por exposición al aire los éteres forman peróxidos explosivos.



El peróxido es menos volátil que el éter y se va concentrando durante la destilación. La destilación de un éter que se ha manipulado durante mucho tiempo, habiendo estado expuesto al aire con frecuencia, ha ocasionado violentas explosiones. La presencia de peróxidos en un éter puede detectarse por la liberación de yodo cuando se agita el éter con una solución acidulada de yoduro de potasio. Cualquier éter que contiene peróxidos debe lavarse con una solución de sulfito de sodio u otro agente reductor y secarse sobre cloruro de calcio antes de ser destilado.

ETERES CICLICOS

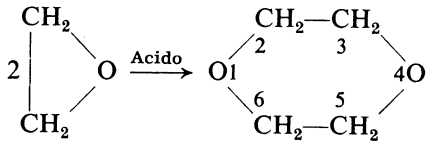
7. Oxido de etileno. La adición de hidróxido de sodio a la etilenclorhidrina (Pág. 82) o etilenbromhidrina da un excelente rendimiento del óxido de etileno. Esta reacción puede considerarse como una síntesis interna de Williamson.



Bromhidrina de etileno — Oxido de etileno

Industrialmente el óxido de etileno se produce por la oxidación con aire del etileno, usando un catalizador de plata. El óxido de etileno

(p.eb. 13.5°) es un reactivo valioso y en los capítulos siguientes tendremos frecuentes ocasiones de usarlo. Es un excelente fumigante y con ese objeto se usa ampliamente. Con ayuda de un catalizador ácido se convierte en su dímero, 1,4-dioxano.



Dioxano—1,4
(p.eb. 101°)

8. 1,4-Dioxano. Es un importante disolvente tanto en el laboratorio como en la industria. Tiene la valiosa propiedad de ser miscible con el agua en todas proporciones y también de poseer un buen poder disolvente de muchos compuestos orgánicos.

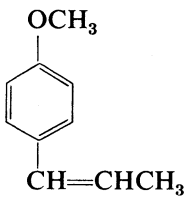
USOS DEL ETER

9. Anestesia. Los anestésicos modernos tienen su origen en los experimentos de Sir Humphry Davy (1799) con el óxido nitroso (gas hilarante). Faraday (1818) encontró que la inhalación del vapor de éter aducía una insensibilidad similar al dolor, y estos datos fueron confirmados por otros observadores. En 1824, Henry Hickman publicó un folleto intitulado *Una carta sobre la animación suspendida,* en la cual describió las propiedades anestésicas del éter. Probablemente la primera intervención quirúrgica en la que se empleó el éter como anestésico fue la realizada por el Dr. Crawford W. Long en Jefferson, Georgia (EE.UU.), en 1842. El Dr. Long no publicó los resultados de esta aplicación del éter en ninguna revista médica y por esto quedó para el Dr. Morton, dentista de Boston, el redescubrir el valor anestésico del éter usándolo para eliminar el dolor en una extracción dentaria efectuada el 30 de septiembre de 1846. El 16 de octubre de 1846, el Dr. J. C. Warren, realizó la primera operación pública utilizando el éter como anestésico en el Hospital General de Massachusetts, y el uso del éter como anestésico pronto se convirtió en una práctica general. El éter empleado con este propósito debe satisfacer las rígidas especificaciones de pureza prescritas por la farmacopea de Estados Unidos.

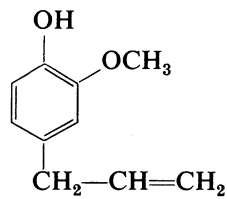
Algunos de los compuestos que hemos estudiado en los capítulos anteriores también tienen propiedades anestésicas. Estos incluyen el etileno, ciclopropano, cloruro de etilo y cloroformo. Para una discusión de los méritos relativos de estos anestésicos deben consultarse libros sobre farmacología.

10. Disolvente para extracción. Frecuentemente se usa el éter como disolvente para la extracción de un soluto del agua o de algún otro disolvente no miscible que el éter. En tal extracción el soluto se distribuye entre el éter y el agua en cantidad proporcional a su solubilidad a cada uno. Es más ventajoso extraer varias veces una solución acuosa con pequeñas cantidades de éter que usar una sola vez todo el éter.

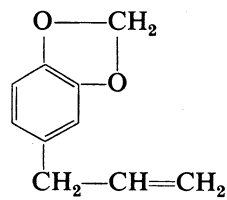
11. Eteres aromáticos interesantes. Los compuestos metoxílicos son abundantes en los vegetales. De hecho, el alcohol metílico, desprendido al calentar la madera para convertirla en carbón de madera, se origina por la descomposición de la lignina, una compleja molécula grande que tiene varios grupos metoxílicos. La naturaleza proporciona un número considerable de éteres metílicos de los compuestos fenólicos, de los cuales el anisol (Pág. 165) y el guayacol (Pág. 161) ya fueron mencionados. Además de éstos conviene tomar nota de la estructura molecular del anetol (de la semilla del anís), del safrol (constituyente principal del aceite de sasafrás), y el eugenol (del aceite de clavo de comer).



Anetol



Eugenol



Safrol

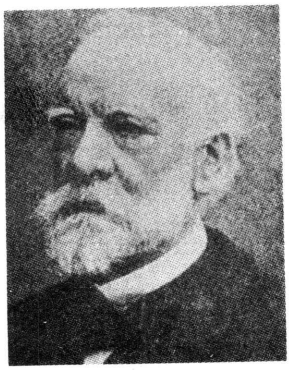
PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. ¿Cómo explica usted que el punto de ebullición de un éter sea menor que el del alcohol del cual se preparó, o mucho menor que el del alcohol del cual es isómero?
2. ¿Qué reacciones químicas sirven para diferenciar un éter de un alcohol?
3. Si el alcohol etílico (95%) cuesta dos pesos por kilogramo y el éter etílico se vende a tres pesos el kilogramo. ¿Qué rendimiento porcentual debe obtenerse en la fabricación del éter para cubrir el costo del alcohol?
4. ¿Qué entiende usted por una sal de oxonio?
5. Escriba una serie de ecuaciones con las cuales sea posible sintetizar las siguientes sustancias:

(*a*) éter metil etílico (*b*) éter etil isopropílico
(*c*) óxido de etileno (*d*) dioxano

6. Escriba las fórmulas estructurales para todos los éteres isómeros de la fórmula $C_5H_{12}O$.

7. La reacción de un éter con un exceso de ácido yodhídrico produce dos yoduros de alquilo, RI y R'I, los cuales se separan por destilación fraccionada. El análisis revela que el porcentaje de yodo en RI es 81.4% y en R'I, 74.7%. La hidrólisis de cada uno de los yoduros da un alcohol primario. ¿Cuál es el nombre y la fórmula estructural del éter original?
8. La ruptura de cierto éter con un exceso de ácido yodhídrico sólo da un yoduro de alquilo, el cual contiene 74.7% de yodo. La hidrólisis del yoduro de alquilo forma un alcohol secundario. ¿Cuál es el nombre y la fórmula estructural del éter original?
9. La ruptura de un éter con un exceso de ácido yodhídrico da dos yoduros de alquilo RI y R'I. El primero contiene 89.4% de yodo y el último 69.0% de yodo. La hidrólisis de R'I da un alcohol resistente a la oxidación con dicromato de sodio en ácido diluido. ¿Cuál es la estructura del éter original?

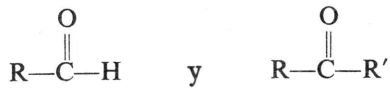


Charles Friedel[1]

◆◆◆ 8

Aldehídos y Cetonas

1. Introducción. Los aldehídos y las cetonas son tipos de compuestos íntimamente relacionados, los cuales tienen respectivamente la fórmula general



El grupo carbonilo , es la función característica, tanto de los aldehídos como de las cetonas, y muchas de las propiedades químicas de estas sustancias son consecuencia de las propiedades electrónicas de este grupo.

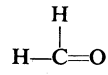
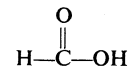
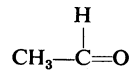
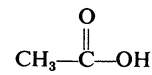
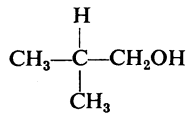
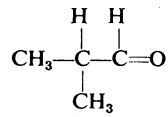
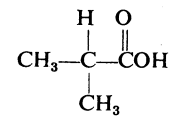
2. Fórmulas y nomenclatura. El sistema de nomenclatura U.I.Q. P.A. usa la terminación "al" para designar a un aldehído. Los nombres triviales para los aldehídos tienen las mismas raíces que las de los ácidos hasta los cuales pueden ser oxidados. En el Cuadro 4 se ilustra lo anterior.

---

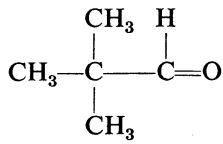
[1] Charles Friedel (1832-1899), un químico francés, conocido principalmente por su descubrimiento de un método útil para la síntesis de cetonas aromáticas, en colaboración con el químico americano James M. Crafts (1838-1917).

El sistema de nomenclatura derivada, que fue extremadamente útil con los hidrocarburos, alcoholes y algunas otras clases de sustancias, sólo en casos especiales se aplica a los aldehídos. Algunas

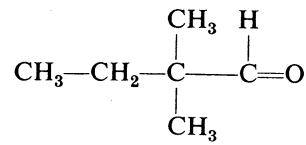
CUADRO 4. NOMENCLATURA DE ALCOHOLES, ALDEHIDOS Y ACIDOS

CH_3OH Metanol Alcohol metílico	 Metanol Formaldehído	 Acido metanoico Acido fórmico
CH_3CH_2OH Etanol (alcohol etílico)	 Etanal Acetaldehído	 Acido etanoico ácido acético
 2-metilpropanol-1 (alcohol isobutílico)	 2-metilpropanal (isobutiraldehído)	 Acido 2-metilpropanoico (ácido isobutírico)

veces conviene considerar un aldehído como un derivado del acetaldehído como se ilustra a continuación.

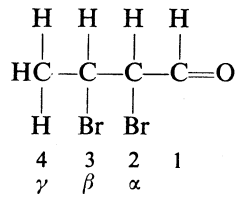


Trimetilacetaldehído
(Dimetilpropanal)



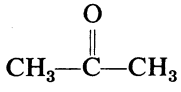
Dimetiletilacetaldehído
(2, 2-Dimetilbutanal)

Los productos de sustitución de los aldehídos pueden nombrarse por el método de la U.I.Q.P.A. o por un sistema más viejo en el que se designan los átomos de carbono del grupo hidrocarbonado con las letras del alfabeto griego.

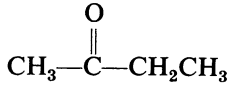


2, 3-Dibromobutanal
α, β-Dibromobutiraldehído

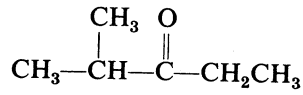
Hay varias formas para nombrar a las cetonas. Según el sistema de la U.I.Q.P.A. las cetonas son nombradas mediante el uso



Propanona
(Dimetil cetona)



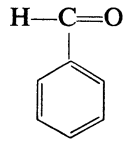
Butanona
(Metil etil cetona)



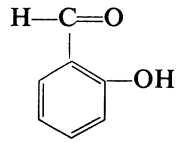
2-Metil-pentanona-3
(Etil isopropil cetona)

del sufijo "ona"; una terminación derivada de la palabra "cetona". Los nombres triviales se obtienen designando los radicales unidos al grupo carbonilo (CO, ceto).

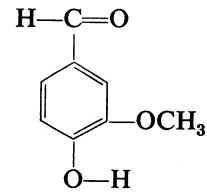
Algunos de los aldehídos y cetonas aromáticos más comunes son el benzaldehído, el salicilaldehído, la vainillina, la acetofenona y la benzofenona. Otros miembros importantes de esta serie de compuestos se introducirán posteriormente en este capítulo.



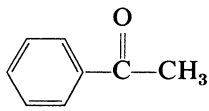
Benzaldehído



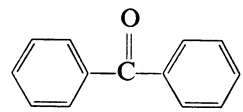
Salicilaldehído



3-Metoxi-4-oxibenzaldehído
(Vainillina)

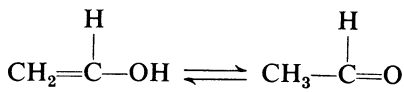


Acetofenona



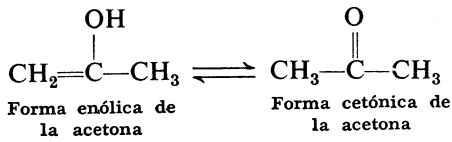
Benzofenona

3. Formas tautómeras de los aldehídos y cetonas alifáticos. En la discusión de la hidratación catalítica del acetileno hasta alcohol vinílico, Pág. 83, se indicó que este último compuesto experimenta una transposición molecular hasta acetaldehído. Como resultado de sus estudios de los alcoholes no-saturados, en los que un átomo de carbono que lleva un doble enlace tiene un grupo oxhidrilo, Erlenmeyer llegó en 1883 a la conclusión, de que estos alcoholes no-saturados se "transforman en aldehídos o cetonas en el momento de su formación".



Forma enólica del acetaldehído

Forma aldehídica del acetaldehído

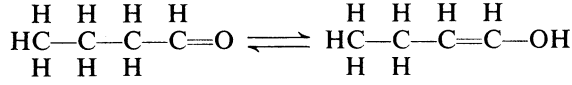


Forma enólica de la acetona — Forma cetónica de la acetona

Algunas de las propiedades de los aldehídos y cetonas indican que estos compuestos pueden reaccionar como alcoholes no-saturados, y se considera que existe un equilibrio entre las dos estructuras moleculares. En la mayoría de los casos el equilibrio favorece mucho a la forma aldo o ceto. La fórmula que contiene el grupo carbonilo se conoce como del tipo aldo o ceto, y la fórmula alcohólica no-saturada se describe como una forma enólica (*eno*, no-saturado; *ol*, alcohol). La forma enólica del acetaldehído se conoce como "alcohol vinílico". Esta interconversión reversible de isómeros, usualmente por el cambio de la posición de un átomo de hidrógeno, se conoce como *tautomería.*

El nombre de "tautomería" (Gr. *tauto*, las mismas y *meros*, parte) indica que todos los isómeros interconvertibles son partes de la misma sustancia, las que ordinariamente no son separables, aunque hay varios casos en los cuales se han aislado las diferentes formas tautómeras. (Por ejemplo, véase acetoacetato de etilo, Pág. 347). En relación a este tema es de gran importancia el que no se confunda la tautomería con la resonancia. Esta última es un fenómeno asociado con la distribución de electrones sobre una molécula o ion; pero no involucra ninguna trasposición de los átomos dentro de la molécula o ion. Los tautómeros tienen diferentes disposiciones estructurales de los átomos; las estructuras contribuyentes a la resonancia del estado híbrido de una sustancia difieren sólo en la distribución de la densidad electrónica.

En cada aldehído y cetona la formación de la forma enol involucra un desplazamiento de un hidrógeno de un átomo de carbono al oxígeno. La tetravalencia del carbono no puede mantenerse por el desplazamiento de un hidrógeno más alejado del grupo carbonilo.



Forma aldo del butiraldehído — Forma enólica del butiraldehído

METODOS DE PREPARACION

Se conocen varios métodos para la preparación de aldehídos y cetonas, los cuales son generalmente aplicables, mientras otros méto-

dos son específicos para una sola sustancia o para un limitado grupo de compuestos muy relacionados entre sí. Se dará mayor énfasis a los métodos generales, aunque también se mencionarán algunos de los métodos específicos.

4. Reacciones de oxidación. Uno de los métodos más directos para la obtención de un aldehído es la oxidación de un alcohol primario. Una cetona se forma análogamente por oxidación de un alcohol secundario. Los alcoholes terciarios como se mencionó en la Pág. 149 son resistentes a la acción de las soluciones diluidas de los agentes oxidantes.

4.1. *Oxidación de alcoholes.* El agente oxidante que con más frecuencia se utiliza en los laboratorios para la producción de aldehídos y cetonas mediante la oxidación química de los alcoholes, es la solución de dicromato de sodio y ácido sulfúrico.

$$3\,C_2H_5\overset{H}{\underset{H}{C}}OH + Cr_2O_7^{--} + 8\,H^+ \xrightarrow[47\%]{\text{Org. Syn.}} 3\,C_2H_5\overset{H}{C}{=}O + 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$

Alcohol *n*-propílico — Propionaldehído

$$3\,C_2H_5{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O + Cr_2O_7^{--} + 8\,H^+ \longrightarrow C_2H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + 2\,Cr^{+++} + 4\,H_2O$$

Propionaldehído — Acido propiónico

Ya que los aldehídos se oxidan con mucha facilidad hasta ácidos, hay que evitar el exceso del agente oxidante. Afortunadamente los aldehídos de bajo peso molecular también tienen puntos de ebullición bajos, y el aparato en el cual se efectúa la reacción puede prepararse, de modo que el aldehído se separa por destilación casi tan rápidamente como se va formando. No obstante, no puede evitarse por completo la producción de ácidos.

En la oxidación de alcoholes secundarios a cetonas hay menos peligro de oxidar las cetonas hasta ácidos, porque la conversión de una cetona a un ácido requiere la ruptura del enlace de carbono-carbono que es bastante estable.

$$3\,CH_3{-}\overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}{-}CH_3 + Cr_2O_7^{--} + 8\,H^+ \longrightarrow 3\,CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$

El formaldehído y el acetaldehído pueden prepararse por la oxidación catalítica de los alcoholes metílico y etílico con el aire. El vapor de alcohol mezclado con una cantidad adecuada de aire, se

$$2\,Cu + O_2 \longrightarrow 2\,CuO$$

$$CH_3OH + CuO \longrightarrow Cu + \overset{H}{HC}{=}O + H_2O$$

hace pasar sobre una malla de cobre caliente. Los vapores de aldehído y de agua que se desprenden del tubo de reacción se condensan formando una solución líquida que se emplea tal como se obtiene. Una solución de formaldehído al 37-40% es un artículo comercial muy común llamado "formalina". Sobre la deshidrogenación catalítica de los alcoholes hasta aldehídos o cetonas, véase §43.

4.2. *Oxidación de los hidrocarburos aromáticos.* Los homólogos del benceno pueden oxidarse a aldehídos o cetonas, dependiendo de la estructura del hidrocarburo o derivado de hidrocarburo y las condiciones de la reacción. Por ejemplo, el tolueno puede oxidarse con dióxido de manganeso y ácido sulfúrico hasta benzaldehído con tal que la temperatura de la reacción y la concentración del ácido sulfúrico sean controladas cuidadosamente. Por lo general la temperatura debe ser alrededor de 40°C y la concentración del ácido de 60-65% en peso. Si opera a temperaturas más elevadas o con mayores concentraciones del ácido se forma el ácido benzoico.

$$C_6H_5CH_3 + 2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5\overset{\displaystyle H}{\underset{}{C}}{=}O + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O$$

El difenilmetano se oxida fácilmente a benzofenona. En este caso hay poco peligro de que el producto experimente una oxidación posterior; por lo que se pueden emplear agentes oxidantes más vigorosos que el dióxido de manganeso y el control de la temperatura de la reacción no es tan importante como en la oxidación del tolueno o benzaldehído.

$$3\,C_6H_5CH_2C_6H_5 + 4\,KMnO_4 \longrightarrow 3\,C_6H_5\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}C_6H_5 + 4\,MnO_2 + 4\,KOH + H_2O$$

4.3. *Deshidrogenación catalítica.* La eliminación del hidrógeno de los alcoholes primarios y secundarios puede lograrse directamente haciendo pasar los vapores de alcohol sobre catalizadores de co-

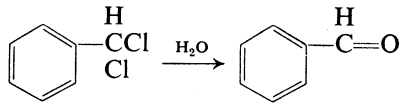
$$\begin{matrix} H & H \\ HC{-}C{-}OH \\ H & H \end{matrix} \xrightarrow[250^\circ]{Cu} \begin{matrix} H & H \\ HC{-}C{=}O \\ H \end{matrix} + H_2$$

$$CH_3{-}CHOH{-}CH_3 \xrightarrow[250^\circ]{Cu} CH_3{-}CO{-}CH_3 + H_2$$

bre o plata calientes. Este es un procedimiento industrial, ya que todo el alcohol que no se transforme puede recuperarse por destilación fraccionada y hacerse pasar nuevamente a través del tubo de reacción. De esta manera pueden obtenerse excelentes rendimientos.

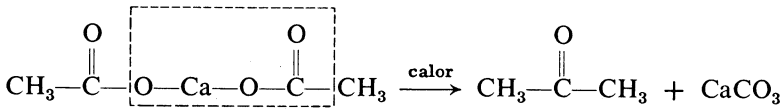
5. Hidrólisis de los gem-dihaluros. Los *gem*-dihaluros (Gr. *gemini*, gemelos) pueden hidrolizarse hasta dar un aldehído o una cetona.

Este método de preparación de aldehídos y cetonas se aplica usualmente a compuestos del tipo ejemplificado por el cloruro de benzal. El tolueno puede clorarse hasta que al aumento en peso corresponde a la sustitución de dos átomos de cloro por molécula y el cloruro de benzal por destilación fraccionada del cloruro de bencilo y el



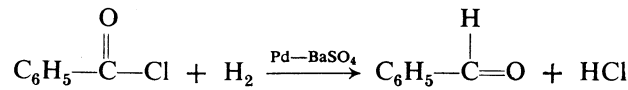
benzotricloruro, los que también están presentes. El cloruro de benzal se hidroliza tan fácilmente a benzaldehído que este método tiene importancia industrial.

6. Descarboxilación parcial de las sales de ácidos. Se puede obtener acetona por la pirólisis del acetato de calcio.

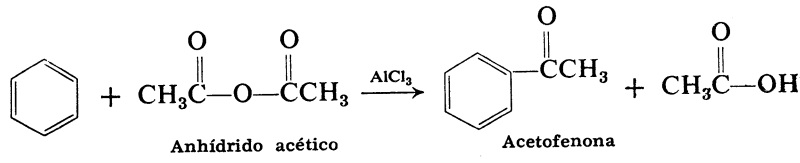


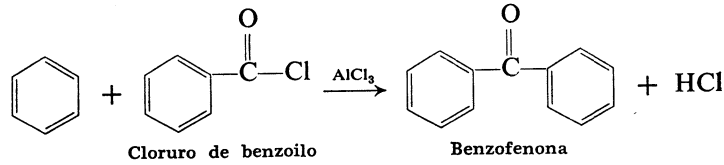
Este método, aunque se emplea a menudo en los laboratorios universitarios con propósitos ilustrativos, rara vez se utiliza en la industria, porque hay otros métodos mejores. Sin embargo, algunas cetonas cíclicas, son fabricadas por este procedimiento (véase la Pág. 225).

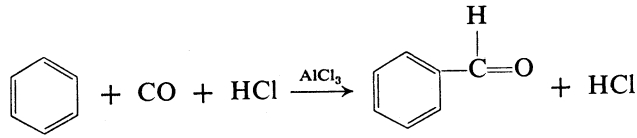
7. Reducción de cloruros de acilo. Se pueden preparar aldehídos con buen rendimiento mediante la reducción de los cloruros de acilo. Por ejemplo, el cloruro de benzoílo, puede reducirse hasta benzaldehído con hidrógeno, usando un catalizador de paladio (depositado sobre sulfato de bario) que ha sido "envenenado" por la adición de un poco del compuesto orgánico sulfurado (reacción de Rosenmund). La efectividad del catalizador es disminuida por el azufre en tal forma que, aunque éste es eficiente para reducir el muy reactivo cloruro de acilo, no promueve la más difícil reducción del aldehído hasta alcohol.



8. Reacción de acilación de Friedel y Crafts. Uno de los métodos más conveniente para la preparación de cetonas aromáticas consiste en la reacción de un cloruro de acilo, o anhídrido, con un compuesto aromático apropiado. Como se discutió en la Pág. 104, el tricloruro de aluminio anhidro, se emplea usualmente como catalizador para la reacción. Los siguientes ejemplos sirven para ilustrarla:





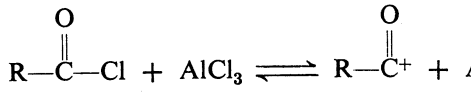


Bajo condiciones apropiadas, una mezcla de monóxido de carbono y cloruro de hidrógeno gaseoso reacciona con el benceno (reacción de Gattermann-Koch), formando benzaldehído como se muestra en la última de las ecuaciones anteriores.

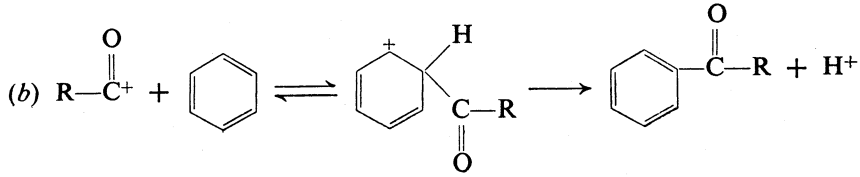
Como el grupo carbonilo es un aceptor de electrones, reduce la densidad electrónica en el anillo de benceno, y en contraste con las reacciones de alquilación de Friedel y Crafts (Pág.110), la tendencia a una poliacilación es mínima.

El mecanismo de acilación pertenece a la categoría de las reacciones de sustitución electrofílica y es análogo a los que se expusieron en la Pág. 106.

(*a*)

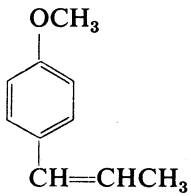


(*b*)

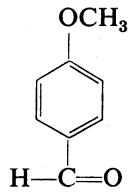


9. Otros métodos. Como se describió en la Pág. 78, los aldehídos y las otras cetonas pueden obtenerse a partir de los alquenos por ozonización y ruptura reductiva del ozónido. Algunos importantes aldehídos y cetonas se pueden obtener a partir de compuestos naturales.

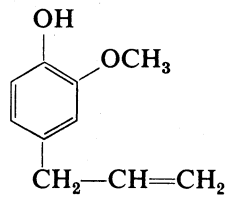
El anisaldehído se obtiene por la oxidación moderada del anetol, el principal ingrediente de la semilla de anís. La vainillina, el principio aromático de las vainas de la vainillina puede prepararse a partir del eugenol, el cual se obtiene a partir del aceite del clavo de comer.



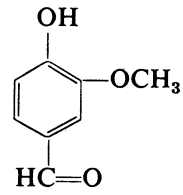
Anetol



Anisaldehído



Eugenol

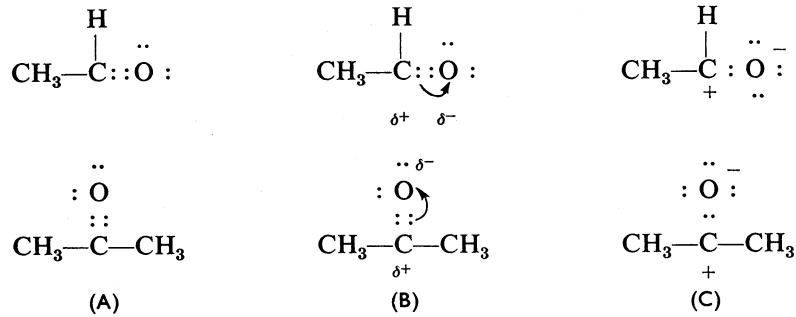


Vainillina
(p.f. 81°)

Mucha de nuestra provisión de vainillina se obtiene mediante la hidrólisis de la lignina. Así, la vainillina es un subproducto de la industria de la fabricación de pulpa de papel a partir de la madera.

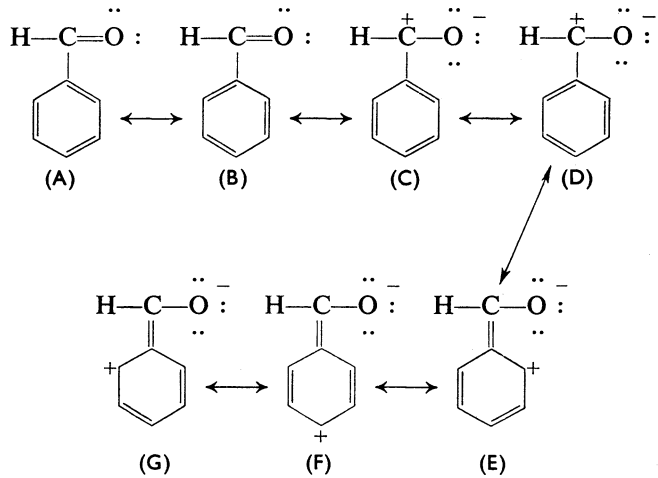
El salicilaldehído, *o*-oxibenzaldehído, puede obtenerse en pequeñas cantidades por la hidrólisis de un glucósido natural, la salicina, que se encuentra en los sauces y en los chopos. El abasto comercial se obtiene por síntesis.

10. Fórmulas electrónicas (estructura). Las fórmulas electrónicas para un típico aldehído y cetona alifática respectivamente, el acetaldehído y la acetona pueden escribirse como A, B, o C. Debido a las diferentes cargas nucleares, la mayor electronegatividad del oxígeno en comparación con la del carbono resulta en una definida polarización en el grupo carbonilo (C=O). Por lo que el estado de la molécula no puede representarse por *A*, ni tampoco puede expresarse con exactitud con la fórmula C. Realmente la molécula es un híbrido a cuyas propiedades contribuyen considerablemente las fórmulas A y C. Este híbrido está simbolizado por la fórmula B. Los momentos dipolares del acetaldehído (2.70 D) y el de la acetona (2.85 D) son considerablemente más grandes de lo que se esperaría si el grupo carbonilo tuviera únicamente un doble enlace covalente, y se ha calculado que el grupo carbonilo de los aldehídos y cetonas tiene un 47% de carácter iónico. De aquí que aparentemente las estructuras A y C contribuyen casi igualmente al estado verdadero de la molécula representado por la fórmula B.



(A) (B) (C)

En el caso de aldehídos y cetonas aromáticas, no sólo es necesario aplicar el concepto de resonancia en forma individual al grupo carbonilo y al anillo aromático, sino que también debe tomarse en cuenta una interacción de resonancia entre el grupo carbonilo y el anillo. Por ejemplo, el benzaldehído, puede describirse como un híbrido de resonancia que recibe las contribuciones de las estructuras A-G. Debido a las contribuciones de las estructuras E, F y G, los átomos de carbono *orto* y *para* son relativamente deficientes en electrones en comparación a los átomos de carbono *meta*. Por lo tanto, como es de esperarse, el grupo aldehído del benzaldehído es un grupo que en las reacciones de sustitución electrofílica, orienta a *meta*,



(A) (B) (C) (D)

(G) (F) (E)

11. Propiedades físicas. La polaridad de los aldehídos y cetonas origina la necesaria atracción entre las moléculas para que sus puntos de ebullición sean más elevados que lo que se debería esperar tomando en cuenta sus pesos moleculares. Por ejemplo, tanto la acetona (p.eb. 56.1°) y el *n*-butano (p.eb. 0.5°) tienen un peso molecular de 58, sin embargo, la acetona tiene un punto de ebullición

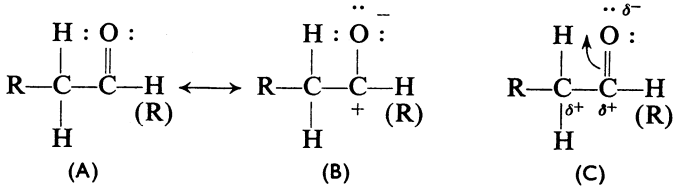
mayor porque se requiere más energía en forma de calor para vencer las atracciones electrónicas entre las moléculas contiguas. La elevación del punto de ebullición ocasionada por estas atracciones electrónicas, sin embargo, es menor que la causada por la asociación mediante el enlace de hidrógeno que se estudió en los alcoholes. El alcohol isopropílico, cuyo peso molecular es 60, ligeramente mayor que el de la acetona, hierve a 82.3°C.

Los compuestos aromáticos con grupo carbonilo, así como aquellos de la serie alifática, debido a la polaridad de sus moléculas tienen puntos de ebullición elevados. Por ejemplo, el benzaldehído (peso molecular 106, p.eb. 179°), aunque de menor peso molecular que el de hidrocarburo no asociado *n*-octano (peso molecular 114, p.eb. 124.6°), tiene un punto de ebullición mayor.

Los aldehídos y cetonas pueden coasociarse con el agua, aunque solamente los que tienen cuatro o menos átomos de carbono por molécula, son totalmente solubles en el agua.

REACCIONES

El grupo carbonilo polarizado es el principal punto de ataque en los aldehídos y cetonas. Este grupo no-saturado, lo mismo que el enlace olefínico da un alqueno, presenta reacciones de adición, pero las moléculas que se adicionan al grupo carbonilo son completamente diferentes de aquellas que se combinan con un alqueno. Debido a la contribución relativamente grande que hace al estado de resonancia de la molécula la estructura (B), en la cual el átomo de carbono del grupo carbonilo es positivo y ácido (en el sentido de Lewis) y el oxígeno es negativo y básico, se puede anticipar que las clases tenderán a adicionarse al átomo de carbono y los ácidos al átomo de oxígeno del grupo carbonilo.



Indirectamente, el grupo carbonilo es también responsable de la actividad de un átomo de hidrógeno-α porque el efecto inductivo entre el grupo carbonilo y un carbono incrementa la reactividad de un átomo de hidrógeno-α. Esto puede expresarse con la fórmula C, la que muestra una parcial carga negativa sobre el átomo de oxígeno y la correspondiente carga positiva dividida entre el átomo de carbono

del carbonilo y el átomo de carbono contiguo (alfa). Aunque el átomo de carbono del carbonilo aún retiene la mayor porción de la carga positiva (indicada por δ^+ en tipo negrilla), el átomo de carbono alfa tiene una carga positiva de suficiente magnitud para hacer a los hidrógenos ligeramente ácidos.

TABLA 13. CONSTANTES FISICAS DE LOS ALDEHIDOS Y LAS CETONAS

Compuesto	Fórmula	P.F. °C	P.EB. °C	Densidad
A. ALDEHIDOS				
Formaldehído	HCHO	−92.	−21.	0.815^{-21}
Acetaldehído	CH_3CHO	−123.5	20.2	0.781
Propionaldehído..	C_2H_5CHO	−81.	48.8	0.807
n-Butiraldehído ..	C_3H_7CHO	−99.	75.7	0.817
Isobutiraldehído..	$(CH_3)_2CH—CHO$	−65.9	61.	0.794
Acroleína	$CH_2=CH—CHO$	−87.7	52.5	0.841
Crotonaldehído .	$CH_3CH=CH—CHO$	−75.	104.	0.859
Cloral	$CCl_3—CHO$	−57.5	98.1	1.512
Hidrato de cloral.	$CCl_3—CH(OH)_2$	47.4		1.908
ALDEHIDOS AROMATICOS				
Benzaldehído ..	C_6H_5CHO	−26.	179.	1.046
Salicilaldehído ..	$C_6H_4(OH)CHO(o)$	−7.	196.5	1.153
Anisaldehído (*p*).	$C_6H_4(OCH_3)CHO$	38.	243.	1.135
Vainillina	$C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO(4,3,1)$	81.	——	——
B. CETONAS				
Acetona	CH_3COCH_3	−94.3	56.1	0.7915
Metil etil cetona.	$CH_3COC_2H_5$	−86.4	79.6	0.805
Dietilcetona	$C_2H_5COC_2H_5$	−42.	101.7	0.814
Hexanona-2	$CH_3CO(CH_2)_3CH_3$	−56.9	127.2	0.830
Hexanona-3	$CH_3CH_2CO(CH_2)_2CH_3$		124.	0.818
Cloroacetona ...	$ClCH_2COCH_3$	−44.5	121.	1.162
Bromoacetona ..	$BrCH_2COCH_3$	−54.	127.	1.603
CETONAS AROMATICAS				
Acetofenona ...	$C_6H_5COCH_3$	20.5	203.	1.028
Benzofenona ...	$C_6H_5COC_6H_5$	49.	306.	——
Cloruro de fenacilo	$C_6H_5COCH_2Cl$	59.	245.	1.324
Brom. de fenacilo	$C_6H_5COCH_2Br$	50.	——	——

12. Bosquejo de las reacciones de los aldehídos y las cetonas. Las reacciones de aldehídos y cetonas que estudiaremos pueden clasificarse bajo cinco encabezados principales.

A. Reacciones de adición nucleofílica sencilla

RMgI; HCN; $NaHSO_3$; H_2O

B. Adición nucleofílica seguida por la pérdida de agua

C_2H_5OH; NH_2OH; $C_6H_5NH—NH_2$; $NH_2—NH—CO—NH_2$; $C_6H_5NH_2$

C. Reacciones de condensación catalizada por bases tipo aldol; condensación benzoínica

D. Oxidación de aldehídos y cetonas

E. Reducción de aldehídos y cetonas

13. Reacciones de adición nucleofílica sencilla. Como se explicó en la Pág. 184, el átomo de carbono de un grupo carbonilo en un aldehído cetona, por virtud de su parcial carga positiva, actúa como un centro electrofílico, y el átomo de oxígeno, debido a su parcial carga negativa, actúa en muchas reacciones como un centro nucleofílico. Ya que el grupo carbonilo fácilmente forma productos de adición con moléculas donadoras de electrones, como el amoníaco, pero no con ácidos fuertes, como el ácido clorhídrico; es aparente que el grupo, en su totalidad, tiene un carácter esencialmente electrofílico.

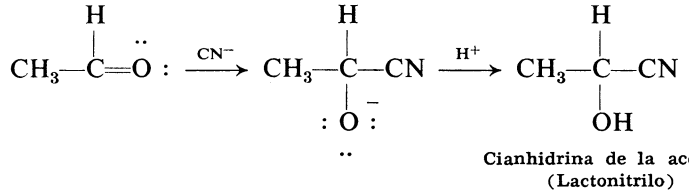
13.1. *Reacción de aldehídos y cetonas con el reactivo Grignard.* Al reaccionar el formaldehído con el reactivo Grignard se forman alcoholes primarios, los otros aldehídos producen alcoholes secundarios, y las cetonas forman alcoholes terciarios.

$$RMgI + H—\underset{H}{\overset{H}{C}}=O \xrightarrow[\text{seco}]{\text{éter}} R—\underset{H}{\overset{H}{C}}—O—MgI \xrightarrow{H_2O} R—\underset{H}{\overset{H}{C}}—OH + HOMgI$$

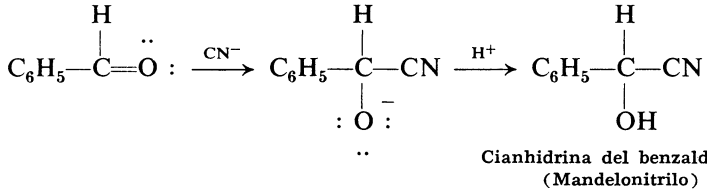
$$RMgI + R'—\underset{H}{\overset{H}{C}}=O \xrightarrow[\text{seco}]{\text{éter}} R—\underset{R'}{\overset{H}{C}}—OMgI \xrightarrow{H_2O} R—\underset{R'}{\overset{H}{C}}—OH + HOMgI$$

$$R—MgI + R'—\underset{R''}{\overset{R''}{C}}=O \xrightarrow[\text{seco}]{\text{éter}} R—\underset{R'}{\overset{R''}{C}}—OMgI \xrightarrow{H_2O} R—\underset{R'}{\overset{R''}{C}}—OH + HOMgI$$

13.2. *Adición de ácido cianhídrico.* La mayoría de los aldehídos y muchas cetonas, reaccionan con el ácido cianhídrico formando compuesto de adición. Como las cianhidrinas obtenidas pueden hidro-



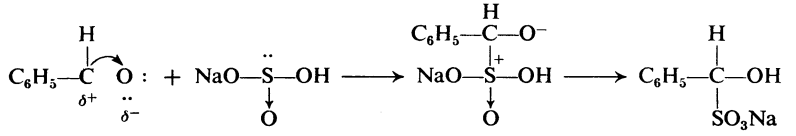
Cianhidrina de la acetona
(Lactonitrilo)



Cianhidrina del benzaldehído
(Mandelonitrilo)

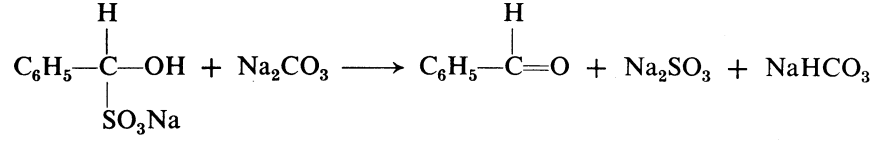
lizarse hasta ácidos carboxílicos, la adición de ácido cianhídrico a un aldehído o cetona es importante en las síntesis orgánicas. Por hidrólisis del lactonitrilo se forma el ácido láctico (Pág. 344), y el mandelonitrilo da el ácido mandélico (Pág. 346).

13.3. *La adición de bisulfito de sodio.* Las cetonas aromáticas y las cetonas alifáticas con cadenas laterales; por ejemplo, la di-isopropilcetona, son muy resistentes a adicionar el bisulfito de sodio, pero las cetonas sencillas, por ejemplo la acetona y todos los aldehídos forman fácilmente los productos de adición. En la mayoría de los casos, el compuesto de adición se separa en forma de cristales cuando el aldehído o la cetona se agitan en frío con una solución saturada de bisulfito de sodio. Este proceso proporciona un método conveniente para purificar un aldehído o cetona. Por ejemplo, los cristales de "aldehído bisulfito" obtenidos del benzaldehído impuro pueden recogerse sobre filtro y lavarse para eliminar las impurezas.



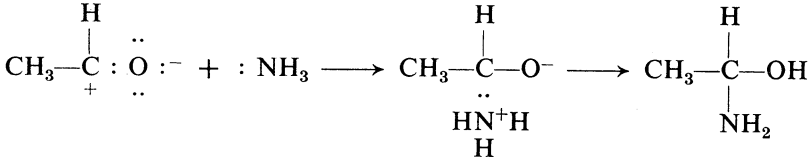
Aducto de bisulfito y
benzaldehído

Cuando se calienta con una solución de carbonato de sodio, se libera el aldehído libre de sus impurezas originales.



13.4. *Adición de amoníaco.* El compuesto de adición del acetaldehído y amoníaco se obtiene fácilmente haciendo pasar amonía-

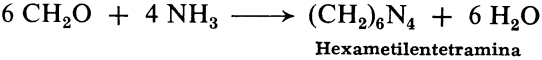
co gaseoso dentro de una solución anhidra y fría de acetaldehído en éter. El producto de adición conocido como "aldehidato de amoníaco" se separa como un sólido cristalino.



Adcuto de acetaldehído amoníaco

El aldehído puede regenerarse eliminando el amoníaco del producto de adición por medio de un ácido diluido. Por lo tanto, este proceso lo mismo que el que utiliza bisulfato de sodio, puede utilizarse para el aislamiento y purificación de un aldehído.

El formaldehído no se comporta así con el amoníaco y reacciona con pérdida de agua en lugar de formar el producto de adición directa. La evaporación en baño maría de una solución de formalina (37% formaldehído) y de hidróxido de amonio deja un residuo de hexametilentetramina (formina, urotropina, hexamina).

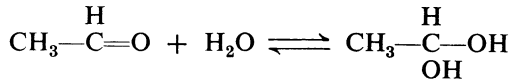


Hexametilentetramina

Esta reacción es reversible, y la hexametilentetramina se utiliza a veces en medicina como antiséptico urinario. En la industria se utiliza en grandes cantidades para la fabricación de materiales plásticos.

La acetona y otras cetonas no forman productos de adición sencillos con el amoníaco, sino que combinan la reacción de adición con la de condensación aldólica (Pág. 193), produciendo sustancias complejas.

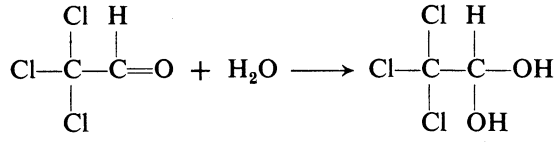
13.5. *Adición de agua.* Los compuestos de carbonilo, por regla general no forman hidratos estables. Sin embargo, hay pruebas que indican que en soluciones acuosas existen los hidratos en equilibrio



Hidrato de acetaldehído (inestable)

con las moléculas anhidras. El hidrato de aldehído es un *gem* diol, y ya tuvimos ocasión de señalar que las sustancias de este tipo suelen perder agua con rapidez. Una solución acuosa de un aldehído o cetona presenta un estado de equilibrio entre las formas hidratadas y las anhidras, como la que existe entre una solución acuosa de an-

hídrido carbónico y ácido carbónico. Ciertos aldehídos, en los que el carbono-α contiene átomos de halógeno o de oxígeno, forman hidratos con suficiente estabilidad como para permitir su aislamiento. El tricloroacetaldehído, cloral, es un ejemplo común de un aldehído

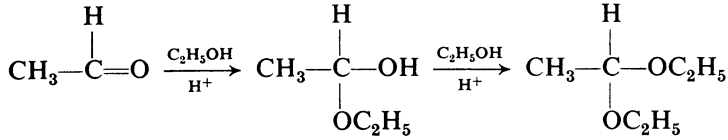


Cloral (líquido) — Hidrato de cloral (un sólido cristalino)

que forma un hidrato estable. El cloral anhidro puede recuperarse destilándolo de una mezcla de hidrato de cloral y ácido sulfúrico concentrado.

14. Reacciones de adición nucleofílica seguidas por la pérdida de agua. En contraste con el comportamiento de reactivos como el ácido cinahídrico y el bisulfito de sodio que forman directamente productos de adición con los aldehídos o cetonas, hay otros reactivos cuyos productos de adición con aldehídos y cetonas fácilmente pierden una molécula de agua. Como ejemplos importantes de este segundo grupo de reactivos tenemos los alcoholes, la hidroxilamina, la fenilhidracina y la semicarbacida. Cada una de estas sustancias reacciona con los aldehídos y las cetonas formando compuestos que son útiles para síntesis o para propósitos de identificación.

14.1. *Formación de acetales con los alcoholes.* Si se calienta un aldehído con un alcohol en presencia de ácido clorhídrico como catalizador, se produce una reacción en dos etapas, en la primera se forma un hemiacetal por la adición de una molécula de alcohol al grupo carbonilo del aldehído. Esto va seguido de una segunda reacción con otra molécula de alcohol acompañada por la pérdida de agua.



Hemiacetal — Acetal (p.eb. 104°)

La mayoría de los hemiacetales se disocian rápidamente en alcoholes y aldehídos, algunos pocos pueden aislarse como sustancias puras. Los acetales son líquidos estables a pesar de ser éteres de los inestables *gem*-dioles. La hidrólisis de un acetal hasta un aldehído y

un alcohol a partir de los cuales se formó, puede lograrse con gran facilidad hirviéndolo con una solución diluida en agua de un ácido mineral. Conviene notar que para esta reacción de hidrólisis los ácidos son mejores catalizadores que los álcalis. En el estudio de los carbohidratos, Cap. 18, veremos que los disacáridos que son estructuralmente análogos a los acetales, también se hidrolizan con mayor facilidad en solución ácida que en alcalina.

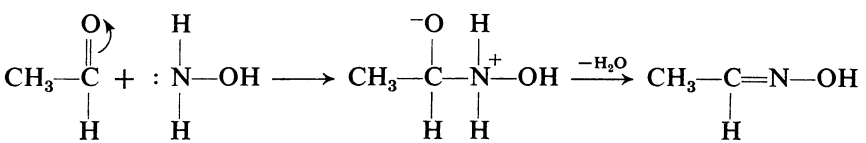
Las cetonas no forman directamente acetales. Sin embargo, estos compuestos son conocidos, pues pueden prepararse por métodos indirectos.

14.2. *Formación de oximas con la hidroxilamina.* La hidroxilamina es el derivado oxhidrilado del amoníaco. La relación estructural de ese útil reactivo con el amoníaco, el peróxido de hidrógeno y la hidracina pueden verse en las siguientes fórmulas.

$H—NH_2$	$HN—NH$	$HN—N—C_6H_5$
Amoníaco	Hidracina	Fenilhidracina
$H—OH$	$HO—OH$	$HN—OH$
Agua	Peróxido de hidrógeno	Hidroxilamina

La hidracina tiene la misma relación con el amoníaco que el peróxido de hidrógeno con el agua, mientras que la hidroxilamina es una especie de compuesto intermediario entre la hidracina y el peróxido de hidrógeno.

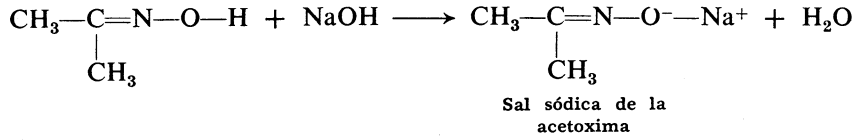
Ya que una solución de hidroxilamina, como base libre, se descompone lentamente en amoníaco y oxígeno, se conserva en la forma de su clorhidrato, una sal cristalina estable, y se le libera por la acción de una solución de hidróxido de sodio segundos antes de usarse. Los aldehídos reaccionan con la hidroxilamina formando derivados sólidos conocidos como "aldoximas". La reacción es una de adición al grupo carbonilo polarizado, seguida de la pérdida de agua.



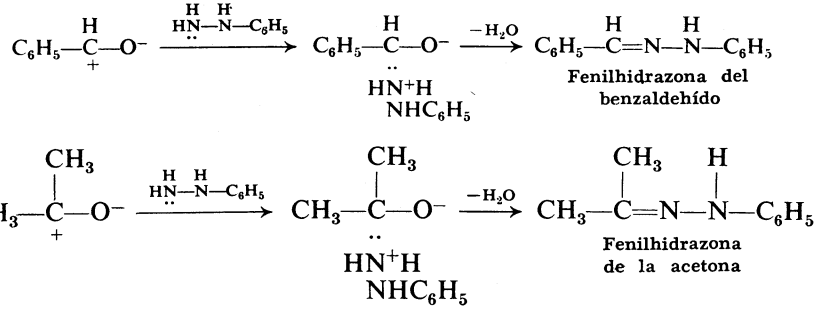
Acetaldoxima (p.f. 47°)

Las cetonas reaccionan en forma semejante produciendo "cetoximas". Por ejemplo, la acetona produce la acetoxima, p.f. 61°C (dimetilcetoxima) $(CH_3)_2C{=}NOH$.

El átomo de hidrógeno en el grupo oxima (=NOH) es ácido (comparar con el ácido nitroso, O=NOH), por lo que las oximas producen sales solubles en el agua por reacción con álcalis diluidos.

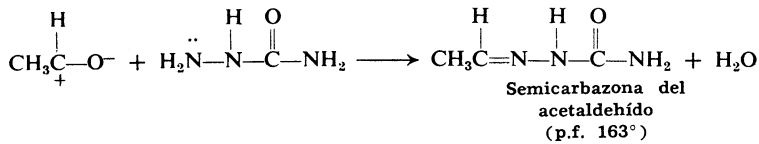


14.3. *Formación de fenilhidrazonas con la fenilhidracina.* La fenilhidracina, cuya preparación se muestra en el Cap. 14, es otro reactivo importante mediante el cual los aldehídos y cetonas (la mayoría líquidos) pueden convertirse en derivados sólidos. Estos derivados conocidos como fenilhidrazonas de aldehídos y cetonas son sólidos, y sus puntos de fusión sirven para la identificación de aldehído o cetona.

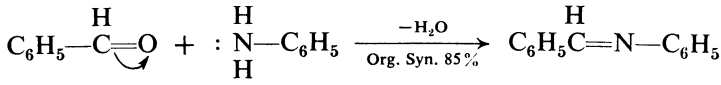


Estas reacciones, como se describió con anterioridad evidentemente se producen por adición al grupo carbonilo y pérdida de agua.

14.4. *Formación de semicarbazonas con la semicarbacida.* Tanto los aldehídos como las cetonas reaccionan con la semicarbacida dando "semicarbazonas". Estas últimas tienen puntos de fusión definidos y, lo mismo que las oximas y las fenilhidrazonas pueden utilizarse para la identificación de aldehídos y cetonas.



14.5. *Bases de Schiff.* Los compuestos formados por la reacción de los aldehídos con aminas primarias fueron estudiadas por Schiff y se les conoce como "bases de Schiff". La benzalanilina sirve de ejemplo típico.

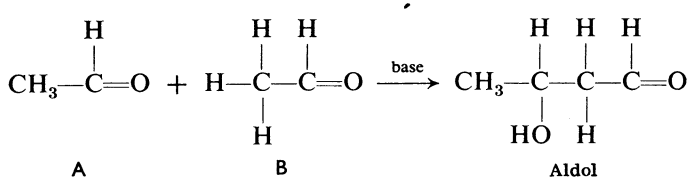


Benzalanilina

En la anterior reacción de adición el átomo de nitrógeno actúa como un donador de electrones al átomo de carbono "pobre en electrones" del grupo carbonilo. Después de la adición se pierde una molécula de agua.

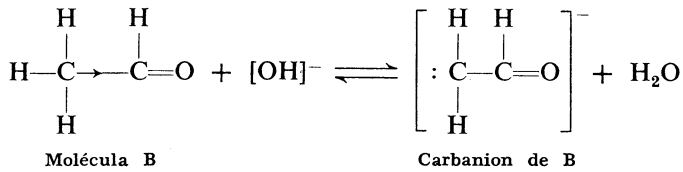
15. Reacciones de condensación catalizadas por bases. Una reacción de condensación que origina la unión de dos moléculas mediante un enlace carbono-carbono, frecuentemente lleva el nombre del investigador que la descubrió o desarrolló. Varias reacciones nombradas en esta forma se empezaron a usar antes que se conocieran los principios teóricos que permitirían explicar estar reacciones o aclarar sus analogías. Por lo que, aunque los hechos concernientes a una reacción química permanecen inalterados, nuestras interpretaciones de los experimentos se han modificado considerablemente a medida que se ha ido incrementando el conocimiento sobre la teoría de la química. Las reacciones aldólicas y otras condensaciones que se describirán en esta sección se consideraron en una época como procesos separados y distintos; sin embargo, tienen mucho en común y pueden considerarse como ejemplos del tipo general de condensaciones catalizadas por bases. El mecanismo para formar estas condensaciones que ahora se considera más probable se explicará en § 15.1.

15.1. *Condensación aldólica.* Esta importante reacción puede ilustrarse por el comportamiento del acetaldehído, ya que este aldehído suministra un ejemplo sencillo de un compuesto en el que un átomo de carbono adyacente a un grupo carbonilo tiene un hidrógeno. Cuando se calienta el acetaldehído con una solución diluida de hidróxido de sodio, se forma el β-oxibutiraldehído, conocido como "aldol". El álcali facilita la pérdida de un protón en la molécula B

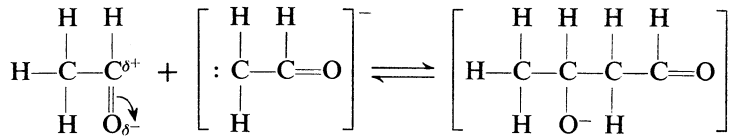


y el ion carbonio producido se adiciona al átomo de carbono positivo del carbonilo en la molécula A. El protón queda unido al oxígeno negativo de la molécula A y de esta manera se forma un aldol. El

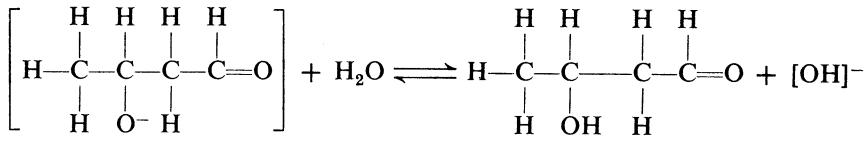
mecanismo probable de la reacción puede mostrarse por las siguientes etapas:



Molécula B — Carbanion de B



Molécula polarizada de A — Carbanión de A — Anión de aldol



Anión de aldol — β-Oxibutiraldehído (aldol, p.eb. 83°/20 mm)

Aunque el nombre "aldol" es un término genérico, derivado del hecho de que el compuesto es al mismo tiempo un aldehído y un alcohol, también se aplica específicamente al β-oxibutiraldehído. Se observará que sólo el grupo carbonilo y el grupo CH adyacente se encuentran involucrados en esta reacción y que la condensación aldólica, por lo tanto es una reacción de adición en la que un grupo activo CH se adiciona al grupo carbonilo a otra molécula. La función del catalizador básico es ayudar a la separación del protón del carbono-α de una de las moléculas del aldehído (molécula B).

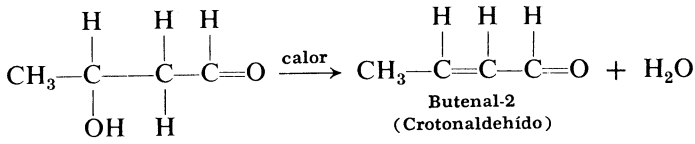
La molécula de aldol tiene un átomo de hidrógeno en el carbono alfa con respecto al carbonilo y la reacción puede repetirse indefinidamente, llevando a la formación de líquidos viscosos de puntos de ebullición elevados o finalmente a resinas aldehídicas.[2] La combinación de sólo dos moléculas del aldehído puede obtenerse como producto principal de la reacción, si la concentración del catalizador básico, la duración de la reducción y la temperatura a la cual se efectúa la reacción son controladas apropiadamente.

El aldol pierde fácilmente agua cuando se refluja[3] o cuando se le calienta con ácidos minerales. El hidrógeno-α es retenido con me-

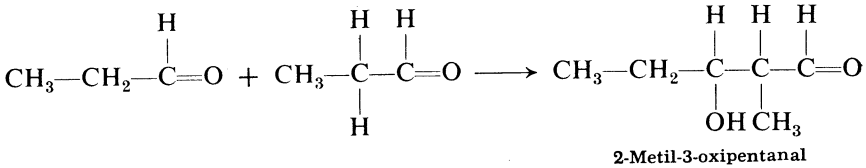
[2] Cuando se calienta el acetaldehído con una solución concentrada de hidróxido de sodio, la condensación aldólica se efectúa repetidamente. La solución adquiere rápidamente una coloración amarilla y poco después empieza la precipitación de una resina.

[3] La adición de un cristal de yodo cataliza la deshidratación.

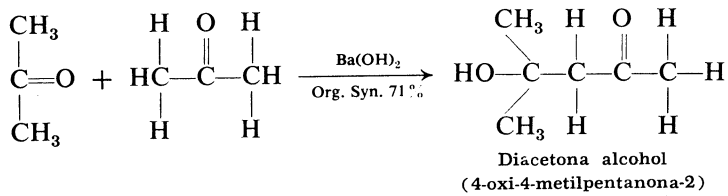
nos firmeza que en otros aldehídos. Por lo que, se forma el doble enlace entre los carbonos-α y β, y no entre los carbonos β y γ.



El efecto inductivo que activa el átomo de hidrógeno de un carbono alfa con respecto al grupo carbonilo no actúa a mayores distancias y no es apreciable sobre los carbonos β o γ de los aldehídos saturados. Así, cuando se efectúa la condensación aldólica con el propionaldehído, el producto de la reacción sólo contiene cinco átomos de carbono en la cadena continua.

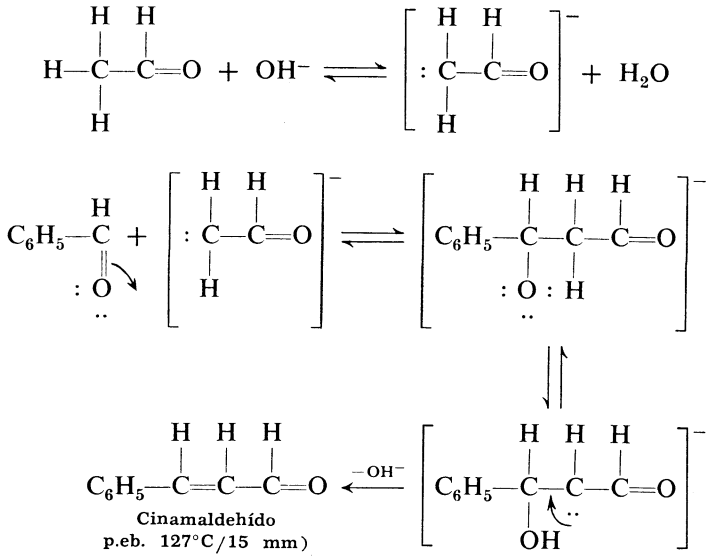


Las cetonas experimentan la condensación aldólica en la misma forma que los aldehídos. En estos casos, la reacción debería llamarse más apropiadamente una condensación "cetólica" y los productos deberían conocerse como "cetoles", pero el término aldol se aplica a la reacción y a los productos, tanto de los aldehídos como de las

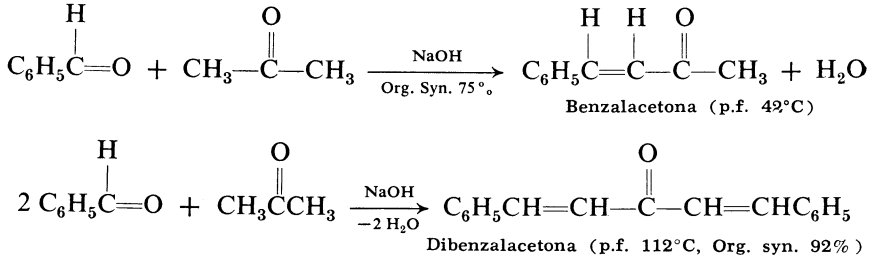


cetonas. De esta manera la acetona forma la diacetona alcohol p.eb. 167.9°C, la cual tiene amplia aplicación industrial como disolvente. La mención de la formación de la diacetona alcohol proporciona una buena oportunidad para establecer que la condensación alcohólica es reversible y que a menudo el equilibrio corresponde a una producción relativamente escasa del aldol. Esta condición se presenta en la fabricación de la diacetona alcohol. Sin embargo, se obtiene un buen rendimiento mediante un dispositivo mecánico que permite separar la diacetona alcohol y evitar su contacto con el catalizador tan pronto como se forma.

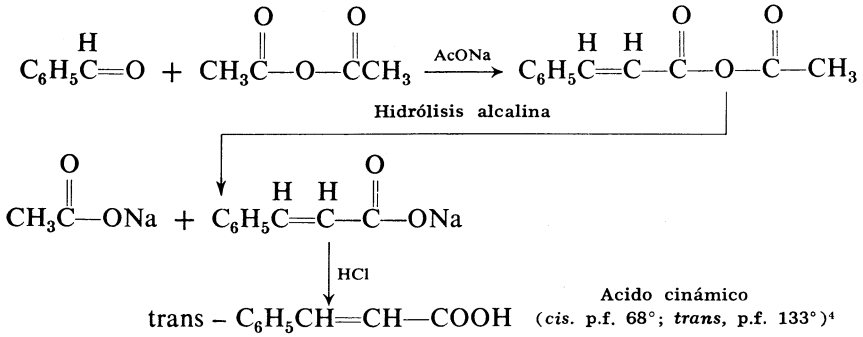
15.2. *Condensación de Claisen-Schmidt.* En presencia de una solución acuosa de hidróxido de sodio el benzaldehído se condensa con el acetaldehído formando cinamaldehído, el principal componente aromático del aceite de la canela. El mecanismo de la reacción es muy parecido al de la condensación aldólica.



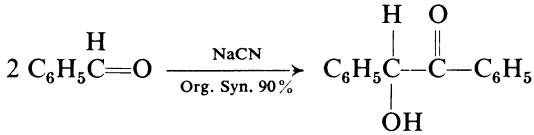
La acetona puede condensarse con una o dos moléculas de benzaldehído. En un experimento en tubo de ensayo, puede obtenerse rápidamente la dibenzalacetona; por lo que su formación se emplea a menudo como una prueba para identificar la acetona o el benzaldehído.



15.3. *Condensación de Perkin.* El ácido cinámico se obtiene mediante la reacción del benzaldehído con el anhídrido acético y el acetato de sodio. Los reactivos se calientan a 180° durante varias horas, el exceso de benzaldehído se separa por destilación con arrastre de vapor, se obtiene el ácido cinámico acidulado con un ácido mineral.



15.4. *Condensación benzoínica.* Cuando el benzaldehído se hierve en una solución alcohólica conteniendo un poco de cianuro de sodio o cianuro de potasio, hay una autocondensación formándose benzoína.



benzoína (p.f. 134°)

16. Oxidación. Aunque la oxidación de los aldehídos, y en algunos casos las cetonas, puede emplearse como un método de preparación de ácidos carboxílicos, las reacciones que se describen en esta sección son principalmente para usarse como pruebas cualitativas que permiten diferenciar los aldehídos y determinadas cetonas de otras clases de compuestos orgánicos.

16.1. *Reactivo de Tollens, solución de Fehling y solución de Benedict.* La oxidación de los aldehídos a ácidos carboxílicos se efectúa muy fácilmente en una solución alcalina. Tres de estos reactivos alcalinos, el de Tollens,[5], la solución de Fehling[6] y la solución de Benedict,[7] que son agentes oxidantes moderados, oxidan los aldehídos al mismo tiempo que ellos se reducen. El reactivo de Tollens se prepara por la adición de hidróxido de amonio a una solución de

[4] Véase la Pág. 280 para una discusión sobre la isomería *cis, trans.*

[5] Bernhard Christian Gottfried Tollens (1841-1918), químico alemán, fue profesor de química en la Universidad de Göttingen. El uso de su reactivo de nitrato de plata amoniacal comenzó en 1882.

[6] Hermann von Fehling (1811-1885), químico alemán fue un estudiante de Liebig en Giessen, con quien aclaró la estructura del paraldehído y el metaaldehído. Fue profesor de química en Stuttgart desde 1839 hasta la fecha de su muerte.

[7] Stanley Rossiter Benedict fue profesor de química en la Escuela de Medicina de la Universidad de Cornell (Nueva York, N. Y.). Propuso el uso del reactivo que lleva su nombre en 1909 cuando estaba en la Universidad de Yale, en donde recibió su doctorado en 1908.

nitrato de plata hasta que el precipitado de óxido de plata formado inicialmente se redisuelve. Es conveniente considerar a este reactivo

$$2\,Ag^+ + 2\,OH^- \xrightarrow{-H_2O} Ag_2O \xrightarrow{4\,NH_3} 2\,Ag(NH_3)_2OH$$

como óxido de plata en lugar de una solución que contiene el ion plata amoníaco, y a menudo así es considerado en sus reacciones con un aldehído.

$$CH_3{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O + Ag_2O \longrightarrow CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + 2\,Ag$$

La reacción, conocida como la "prueba del espejo de plata" comprende en realidad al aldehído, una pequeña concentración del ion plata y los iones oxhidrilo. Probablemente se puede obtener una expresión de igual simplicidad, pero definitivamente con una mayor exactitud expresando la reacción en términos de los participantes verdaderos.

$$CH_3{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O + \underbrace{2\,Ag^+ + 3\,OH^-}_{\text{Reactivo de Tollens}} \longrightarrow (CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O)^- + 2\,Ag + 2\,H_2O$$

Acetaldehído — Ion acetato

La solución de Fehling consiste de dos partes: (*a*) una solución de sulfato cúprico, y (*b*) una solución de hidróxido de sodio y tartrato de sodio potasio (sal de Rochelle). Cuando se mezclan cantidades iguales de estas dos soluciones, se forma un complejo soluble de tartrato cúprico de color azul oscuro, el cual proporciona una pequeña concentración de iones cúprico. Los aldehídos reducen la solución de Fehling y forman un precipitado rojo de óxido cuproso.

$$CH_3{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O + 2\,Cu^{++} + 5\,OH^- \longrightarrow CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O^- + Cu_2O + 3\,H_2O$$

La solución de Benedict es semejante a la solución de Fehling con la modificación de que se utiliza citrato de sodio en lugar del tartrato de sodio potasio. Tiene la ventaja sobre la solución de Fehling de que no es necesario dividirla en dos reactivos separados.

Las soluciones de Tollens, Fehling y Benedict sirven para distinguir los aldehídos de las cetonas sencillas, porque estas últimas no reaccionan. Puede además indicarse que la reducción de las soluciones de Tollens, Fehling o Benedict también permiten diferenciar un aldehído de un alcohol. Aunque los alcoholes pueden oxidarse por agentes oxidantes fuertes, no son atacados por estos reactivos moderados.

El benzaldehído puede oxidarse hasta ácido benzoico con el reactivo de Tollens, pero no es atacado por las soluciones de Fehling o de Benedict.

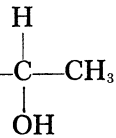
Los aldehídos reducen con dificultad las soluciones neutras o ácidas de las sales de plata o de cobre. Sólo en soluciones alcalinas se observa la fuerte acción reductora de los aldehídos, aunque no se conoce con certeza el papel que en ella juega el ion oxhidrilo.

16.2. *Reacción del haloformo.* Si se deja reaccionar el acetaldehído con cloro, bromo o yodo con presencia de un álcali diluido, se obtiene respectivamente cloroformo, bromoformo o yodoformo. Por lo tanto, este proceso se conoce con el nombre general de la "reacción del haloformo". La acetona también da esta reacción y la producción de yodoformo a partir de esta cetona se muestra en las siguientes ecuaciones.

$$CH_3COCH_3 + 3\,I_2 + 3\,NaOH \longrightarrow CI_3COCH_3 + 3\,NaI + 3\,H_2O$$

$$CI_3COCH_3 + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Yodoformo}}{CHI_3} + \underset{\text{Acetato de sodio}}{CH_3COONa}$$

Estudiando la producción de un haloformo a partir del acetaldehído o de acetona, se ha encontrado que el carbono adyacente al grupo carbonilo debe llevar tres átomos de hidrógeno. Se puede ver que tanto el acetaldehído como la acetona contienen un grupo CH_3—CO—. Otras sustancias en que se encuentra esta disposición estructural también experimentan la reacción del haloformo. Además un alcohol del tipo



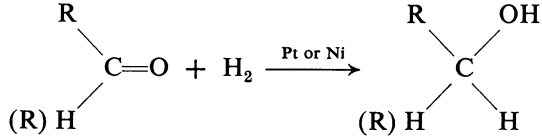
produce un haloformo cuando se trata con un halógeno y un álcali, porque el alcohol se oxida fácilmente con el halógeno dando un compuesto con un carbonilo.

El yodoformo, un material amarillo cristalino de olor característico, se identifica con mucha facilidad. En consecuencia, la prueba del yodoformo, en particular, se utiliza para diferenciar las metilcetonas y los metilcarbinoles secundarios de otros tipos de cetonas y alcoholes. Por ejemplo, la acetofenona (metilfenilcetona) da la reacción del haloformo, pero no así la etilfenilcetona.

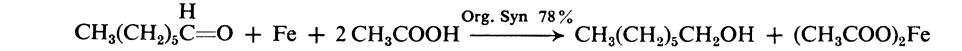
$$C_6H_5—CO—CH_3 + 3\,I_2 + 4\,NaOH \longrightarrow C_6H_5—COONa + CHI_3 + 3\,NaI + 3\,H_2O$$

17. Reducción. Se han desarrollado diferentes métodos para la reducción de aldehídos y cetonas. Dependiendo del agente reductor escogido, el producto puede ser un alcohol, un hidrocarburo o un glicol (pinacol.)

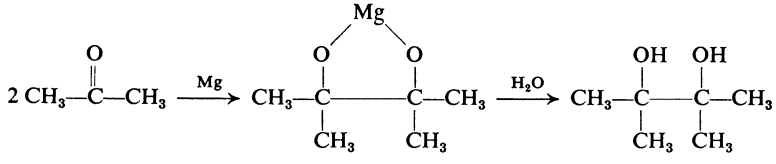
17.1. *Hidrogenación catalítica.* Los alcoholes primarios y secundarios se preparan con rendimientos elevados por la adición de hidrógeno al grupo carbonilo de aldehídos y cetonas, respectivamente, en presencia de un catalizador de platino o níquel.



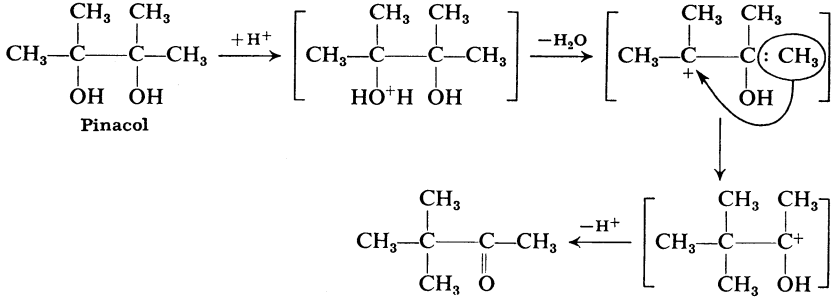
17.2. *Acción de metales activos.* Con diferentes propósitos se utilizan como reductores el sodio y el éter conteniendo una pequeña cantidad de agua, el sodio y un alcohol, o algunos metales y ácidos. La reducción del *n*-heptaldehído, por ejemplo, con hierro y ácido acético da el alcohol *n*-heptílico.



La reacción de un metal divalente activo, el magnesio, con acetona produce el pinacol, probablemente porque el metal junta y las dos unidades de cetona.

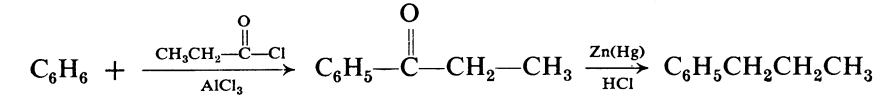


TRANSPOSICIÓN DE PINACOL-PINACOLONA. Cuando el pinacol se calienta con ácido sulfúrico diluido se transpone a pinacolona (metil *ter*-butil cetona) con pérdida de una molécula de agua. El mecanismo probable de esta transposición se muestra en las siguientes fórmulas:



17.3. *Reducción de Clemmensen.* Se conoce como reducción de Clemmensen el caso especial en que se usa un metal activado y un ácido para la reducción del grupo carbonilo. La aplicación más

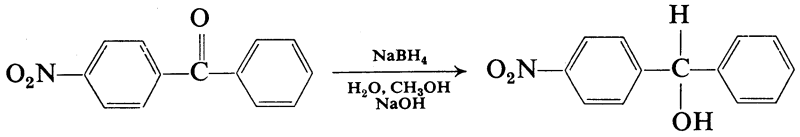
útil de esta reacción es la conversión de las alquilarilcetonas, obtenidas por la reacción de acilación de Friedel y Crafts (Pág. 181), hasta alquilbencenos mediante la acción de una amalgama de zinc y ácido clorhídrico. Así, el *n*-propilbenceno se prepara rápidamente por el proceso en dos pasos que se muestra a continuación:



Acilación de Friedel y Crafts

Reducción de Clemmensen

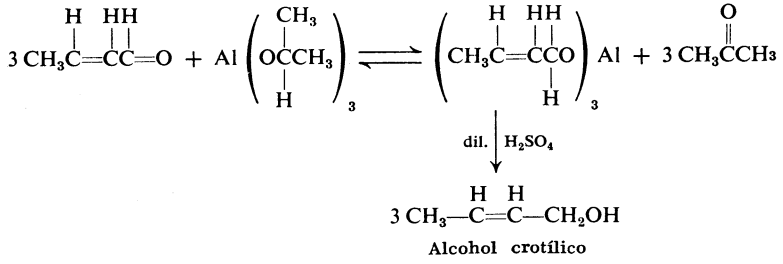
17.4. *Uso del hidruro de sodio boro.* El hidruro de sodio boro es particularmente un agente útil para efectuar reducciones selectivas. En condensaciones ordinarias reduce sólo a los aldehídos, cetonas y cloruros de acilo (véase la Pág. 233). Por lo tanto, el hidruro de sodio boro es el reactivo de elección cuando se desea reducir uno de los grupos funcionales antes citados en una molécula que contiene otros grupos potencialmente reducibles. Por ejemplo, la reducción de *p*-nitrobenzofenona con el hidruro de sodio boro en una solución de álcali diluido en metanol y agua, forma el *p*-nitrobenzhidrol con rendimiento elevado.



p-Nitrobenzofenona

p-Nitrobenzhidrol

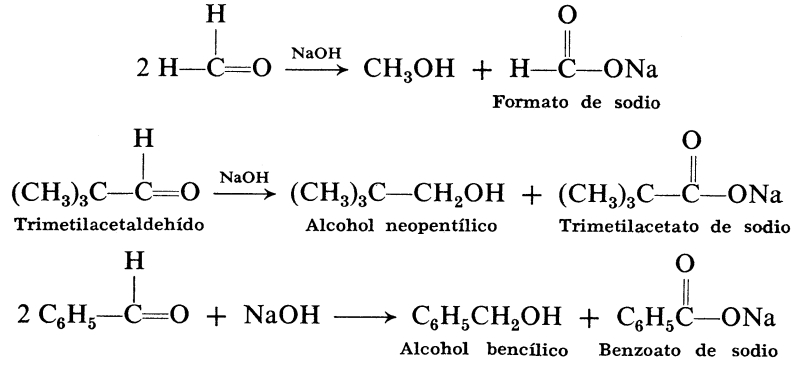
17.5. *Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley.* Las soluciones de isopropóxido de aluminio en alcohol isopropílico también constituyen un agente reductor activo y selectivo para convertir el grupo carbonilo de un aldehído o cetona a un grupo carbinol. Por ejemplo, el reactivo convierte al crotonaldehído a alcohol crotílico con un rendimiento excelente.



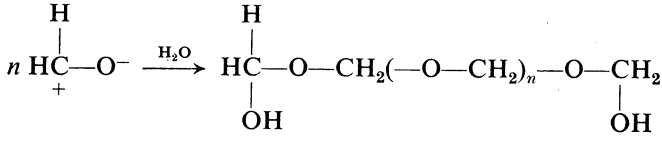
Alcohol crotílico

18. Autooxidación y reducción. Reacción de Cannizzaro. El benzaldehído, el formaldehído, el trimetilacetaldehído y otros aldehídos

que carecen de hidrógeno en el carbono alfa muestran una oxidación y reducción intermolecular cuando se calientan con una solución de hidróxido de sodio. Una molécula de aldehído se oxida a ácido y la otra se reduce a alcohol. Esta autooxidación y reducción se conoce como la "reacción de Cannizzaro".[8] Los aldehídos alifáticos que tienen un átomo de hidrógeno en el carbono alfa no dan la reacción de Cannizzaro y en su lugar experimentan la condensación aldólica (Pág. 193).



19. Polimerización de los aldehídos. Los aldehídos de bajo peso molecular, pero no las cetonas, se polimerizan formando compuestos de peso molecular elevado. Este proceso es, en realidad, una reacción de adición en la cual los aldehídos se unen consigo mismos en los grupos carbonilo polarizados. Los átomos de carbono y oxígeno se enlazan alternadamente, y los polímeros resultantes pueden ser de carácter lineal o cíclico. Un polímero lineal conocido como "paraformaldehído", se obtiene cuando se evapora sobre baño María una solución acuosa de formalina (37% de formaldehído).

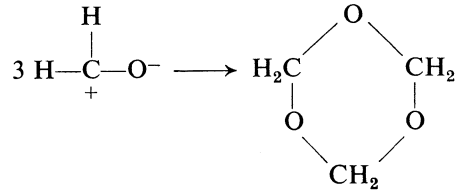


Esta polimerización lineal del formaldehído deja insatisfechas las valencias terminales, y los iones hidrógeno y oxhidrilo de la solución acuosa satisfacen estas valencias. El número de unidades de formaldehído en un polímero lineal de este tipo varía de 6 a 100.

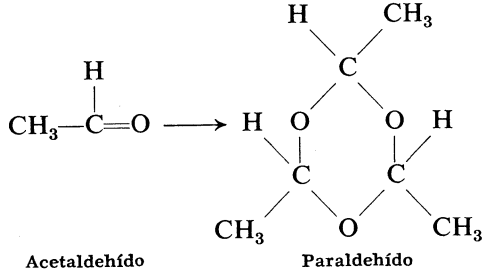
En presencia del ácido sulfúrico el formaldehído produce un trimero cíclico conocido como "trioximetileno". También se conoce

[8] Stanislao Cannizzaro (1826-1910), químico italiano, estudió con Chevreul. Enseñó química en varias instituciones y fue nombrado profesor de química en Roma en 1871. Participó activamente en asuntos cívicos y fue miembro del Senado Italiano. La "reacción de Cannizzaro" de los aldehídos se descubrió en 1853.

un tetrámero o cíclico. La despolimerización de cualquiera de estos polímeros puede lograrse calentándolos sobre la llama de un mechero Bunsen. Así se dispone de una conveniente fuente de formaldehído gaseoso y anhídrido. Esta regeneración del gas formaldehído se aplica cuando se emplea el paraformaldehído como fumigante.

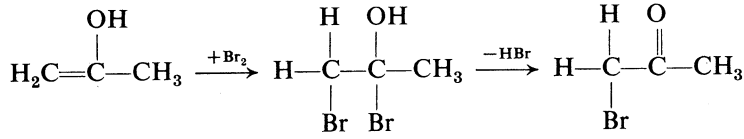


Usualmente se logra polimerizar el acetaldehído añadiéndole una gota de ácido sulfúrico concentrado al acetaldehído licuado y anhidro (p.eb. 21°). La reacción de polimerización es exotérmica (parte del aldehído puede perderse por ebullición) y se forma un trimero líquido llamado "paraldehído".



Acetaldehído Paraldehído

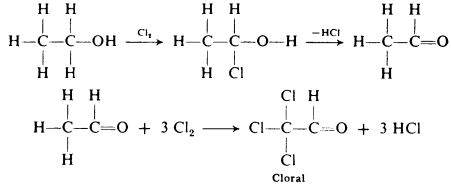
20. Reacciones de sustitución. El hidrógeno en un aldehído o una cetona puede reemplazarse fácilmente por el bromo. Así, la monobromocetona, es un fuerte agente irritante usado algunas veces como gas lacrimógeno, se obtiene por la adición de bromo a una solución acuosa de acetona. La reacción procede por adición al enlace olefínico de la forma enólica del aldehído o la cetona.



La adición de bromo a la acetona origina un compuesto en el cual un átomo de halógeno y un grupo oxhidrilo están unidos al mismo átomo de carbono. Esta estructura es inestable y rápidamente pierde una molécula de ácido bromhídrico.

Uno de los aldehídos halogenados más importantes es el tricloroacetaldehído, cloral. Este compuesto fue descubierto por Liebig

(1832) al investigar la acción del cloro sobre el alcohol etílico. El cloro convierte primero el alcohol a acetaldehído y la sustitución en este último conduce a la producción del cloral.



El cloral es un líquido aceitoso, de olor irritante que forma un hidrato estable, Pág. 190. El hidrato de cloral reduce las soluciones de Tollens y de Fehling, pero no enrojece al reactivo de Schiff.[9] Se emplea en medicina como saponífero y para la producción del cloroformo (Pág. 130)

21. Pirólisis de la acetona a cetena. La descomposición térmica de la acetona produce metano y la muy reactiva cetona no-saturada conocida como *cetena*, es un gas a temperaturas ordinarias (p.eb. −56°). Entre los muchos usos en síntesis orgánicas de la cetena destaca la fabricación del anhídrido acético y del acetoacetato de etilo.

$$CH_3—CO—CH_3 \xrightarrow{750°} CH_4 + \underset{\text{Cetena}}{CH_2=C=O}$$

$$CH_2=C=O + CH_3—CO—OH \longrightarrow CH_3—CO—O—CO—CH_3$$

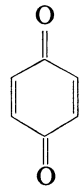
$$\underset{\text{Cetena dimerizada}}{(CH_2=CO)_2} + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{Acetoacetato de etilo}}{CH_3—CO—CH_2—CO—OC_2H_5}$$

QUINONAS

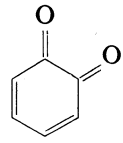
Las quinonas comprenden una clase especial de cetonas en las que los grupos carbonilo forman parte del anillo. El nombre de "quinona" es un término genérico aplicado a toda la familia de compuestos, pero a menudo se usa específicamente para referirse a la *p*-benzoquinona, la que es el representante de la familia más conocida.

22. Tipos de quinonas. La siguiente serie de fórmulas ilustra los tipos más comunes de quinonas.

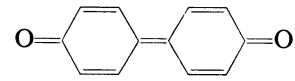
[9] La mayoría de los aldehídos enrojecen el reactivo de Schiff; las cetonas no. El reactivo de Schiff se prepara decolorando una solución del colorante rojo "pararosanilina" (también conocido como "fuchsina" o "magenta") con anhídrido sulfuroso. Los aldehídos regeneran un color rojo de diferente tono (también de composición diferente) que la solución de pararosanilina original que previamente había sido decolorada.



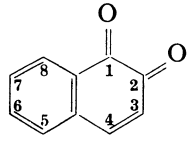
p-Benzoquinona
(p.f. 115.7°)



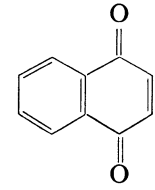
o-Benzoquinona
(p.f. 60-70°, dec.)



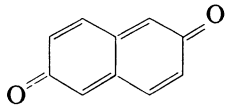
Difenoquinona



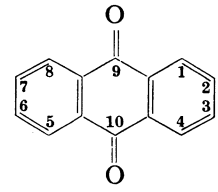
Naftoquinona-1,2
(p.f. 115-120°, dec.)



Naftoquinona-1,4
(p.f. 125°)



Naftoquinona-2, 6
(p.f. 135°)

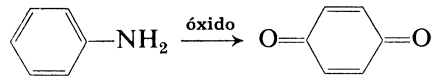


Antraquinona-9, 10
(p.f. 286°)

Se notará que una quinona se caracteriza por la presencia de los dobles enlaces en el anillo en lugar del sistema conjugado de valencias alternamente dobles y sencillas, entre los carbonos. Por consiguiente un compuesto cíclico puede describirse diciendo que tiene la estructura quinoide o bencenoide. El benceno tiene el tipo de enlaces bencenoide, pero por oxidación de algunos de sus derivados se originan compuestos del tipo *o*-quinoide o *p*-quinoide. Debe tomarse en cuenta el hecho de que no se han obtenido compuestos con el enlace *meta* quinoide, y nuestros conocimientos actuales sobre la estructura de las moléculas nos conducen a la conclusión de que es imposible la existencia de estos compuestos. Los intentos efectuados para escribir la fórmula estructural de la hipotética *m*-benzoquinona, pronto convencen a cualquiera de que las valencias de los átomos de carbono no permiten esa estructura.

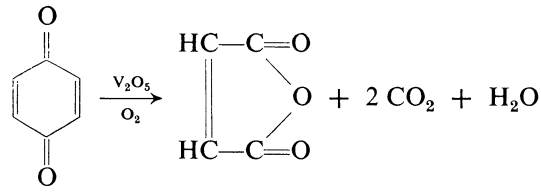
23. *p*-Benzoquinona. La *p*-benzoquinona es un compuesto cristalino, amarillo brillante, que funde a 115.7°. Sublima rápidamente, es arrastable con vapor de agua, y tiene una considerable presión de vapor a la temperatura ambiente. Posee un olor picante y provoca

el estornudo, la quinona es soluble en agua, alcohol, éter y en otros disolventes orgánicos. Se prepara por oxidación de la anilina.



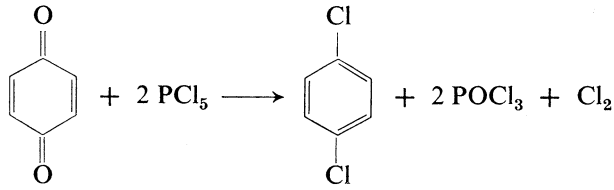
24. Reacciones. Ya que las quinonas carecen de la estructura conjugada característica de los compuestos aromáticos, en sus propiedades son más bien alifáticas que aromáticas. Experimentan las reacciones de las cetonas y de las olefinas y una franca tendencia a formar verdaderos compuestos aromáticos.

24.1. *Oxidación.* La oxidación de la quinona destruye el anillo de benceno y produce anhídrido maleico.



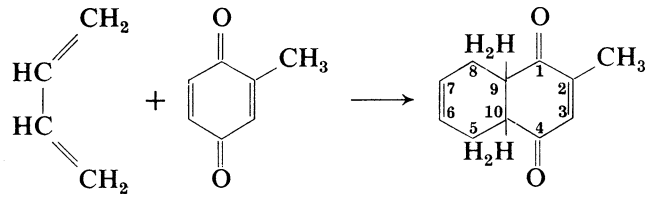
24.2. *Reducción.* Por reducción, la quinona se convierte en hidroquinona. La solución de anhídrido sulfuroso es un reductor apropiado (véase la Pág. 161).

24.3. *Pentacloruro de fósforo.* La quinona se convierte en una estructura bencenoide al reaccionar con el pentacloruro de fósforo y produce el *p*-diclorobenceno.

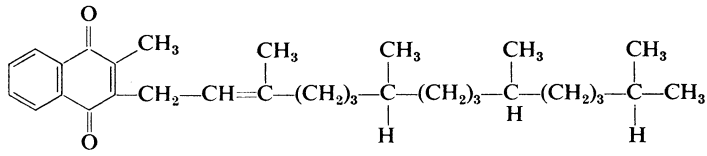


En esta reacción, el oxígeno carbonílico es sustituido por un solo átomo de cloro. El comportamiento de una cetona típica requiere la sustitución del oxígeno por dos átomos de cloro.

24.4. *Reacción de Diels-Alder.* En común con otras sustancias que contienen un grupo olefínico entre dos grupos carbonilo, la quinona se combinará con las diolefinas conjugadas (reacción de Diels-Alder). Así, la toluoquinona se condensa con el butadieno y produce la 2-metil-5,8,9,10-tetrahidronaftoquinona-1,4.



25. Naftoquinona-1,4. La naftoquinona-1,4 es interesante debido a su relación con la vitamina K. Como ocurre con otras vitaminas, la vitamina K no es un compuesto único, conociéndose dos vitaminas K (K_1 y K_2). La vitamina K_1 fue aislada por Dam y Karrer (de la Universidad de Zurich, 1939) e independientemente por Doisy (de la Universidad de San Luis). Doisy también determinó la estructura de la vitamina K_1 a partir de sus productos de degradación. Fieser (Universidad de Harvard) la sintetizó a partir de la 2-metilnaftoquinona-1,4 y el fitol.



Vitamina K_1
(2-Metil-3-fitil-naftoquinona, 1-4)

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba las fórmulas estructurales y dé los nombres según la U.I.Q.P.A. para todos los aldehídos y cetonas de la fórmula $C_5H_{10}O$.
2. Escriba las ecuaciones y señale las condiciones necesarias por la síntesis de:

   (*a*) acetona a partir del acetileno
   (*b*) acetona a partir del propileno
   (*c*) aldol a partir del alcohol etílico
   (*d*) metiletilcetona a partir del alcohol n-butílico
   (*e*) cloroformo a partir de la acetona

3. Escriba las ecuaciones que representen la condensación aldólica entre:

   (*a*) dos moles de propionaldehído
   (*b*) dos moles de acetona

4. Muestre mediante ecuaciones cómo los aldehídos o cetonas pueden usarse junto con el reactivo Grignard para la síntesis de:

   (*a*) alcohol *n*-butílico
   (*b*) alcohol isobutílico
   (*c*) alcohol butílico secundario
   (*d*) alcohol *ter*-butílico
   (*e*) heptanol-4
   (*f*) 3-metilpentanol-3

5. ¿Cuál de los siguientes compuestos dará positiva la reacción del haloformo?

   (*a*) pentanol-1 (*b*) pentanol-2
   (*c*) pentanol-3 (*d*) dietilcetona
   (*e*) metilisopropilcetona (*f*) *n*-butiraldehído
   (*g*) isobutiraldehído

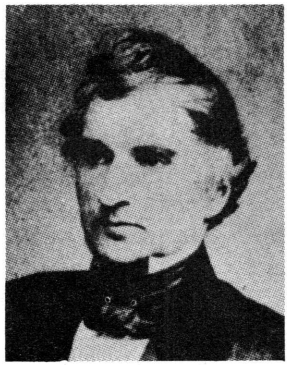
6. Cierto compuesto de fórmula $C_4H_8Cl_2$ se hidroliza dando un compuesto que forma una oxima pero no reduce la solución de Fehling. ¿Cuál es el nombre y la fórmula estructural del compuesto original?
7. ¿Qué aldehído sencillo del tipo R-CHO formará una fenilhidrazona que contiene 19.1% de nitrógeno?
8. Un líquido que reduce el reactivo de Tollens produce una semicarbazona que contiene 36.5% de nitrógeno. ¿Cuál es el líquido original?
9. El análisis de cierto líquido muestra que contiene C = 37.7%, H = 6.3%, Cl = 56.0%. Cuando se evaporan 0.35g del líquido dan 61.6 ml de vapor corregido a condiciones estándar. Por hidrólisis el líquido da un compuesto que contiene sólo carbono, hidrógeno y oxígeno, el cual da positiva la reacción del haloformo. ¿Cuál es el nombre y la fórmula estructural de la sustancia original?
10. Una sustancia $C_5H_{10}O$ no reduce la solución de Fehling, forma una fenilhidrazona, dando la reacción del haloformo, y puede ser convertida en *n*-pentano por una fuerte reducción. ¿Cuál es el nombre y la fórmula estructural de la sustancia original?
11. Escriba las ecuaciones que ilustren las siguientes reacciones o procesos:
    (*a*) la reacción de Cannizzaro
    (*b*) la reacción de Perkin
    (*c*) la condensación benzoínica
    (*d*) la transposición pinacol-pinacolona
    (*e*) la reducción de Clemmensen
12. Muestre mediante ecuaciones cómo sintetizaría usted las siguientes sustancias a partir del benzaldehído:

    (*a*) benzonitrilo (*b*) una base de Schiff
    (*c*) difenilcarbinol (*d*) difeniletilcarbinol

13. Escriba las ecuaciones que muestren la reacción del benzaldehído con los siguientes reactivos:

    (*a*) ácido cianhídrico (*b*) cianuro de potasio
    (*c*) bisulfito de sodio (*d*) hidroxilamina
    (*e*) fenilhidracina (*f*) acetaldehído en solución básica

14. ¿Cómo explica usted el hecho de que la acetofenona, pero no la benzofenona, dé positiva la reacción del haloformo?
15. Muestre cómo la acetofenona y la benzofenona pueden sintetizarse a partir del benceno.
16. ¿Cuál es la relación de una quinona a una cetona?
17. Escriba las ecuaciones que muestren la reacción de la *p*-benzoquinona con una solución de anhídrido sulfuroso.

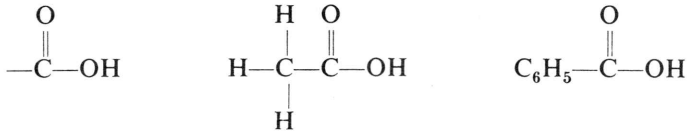


Justus von Liebig[1]

◆◆◆ 9

Acidos Carboxílicos

1. Introducción. Muchos ácidos orgánicos se caracterizan por la presencia en la molécula de un grupo distintivo de átomos llamado grupo "carboxilo"—un nombre derivado de la contracción de los términos "carbonilo" (C=O) y "oxhidrilo" (OH).



Un grupo carboxilo

Acido acético

Acido benzoico

El ácido acético, debido a su presencia en el vinagre, es sin lugar a duda una de las primeras sustancias ácidas que conoció la humanidad. Muchos de sus homólogos, cuya fórmula general es $C_nH_{2n+1}COOH$, pueden obtenerse por hidrólisis de las grasas y, en consecuencia, estos ácidos de la serie alifática se conocen como ácidos grasos. El ácido benzoico es un típico ácido carboxílico de la serie de los compuestos aromáticos.

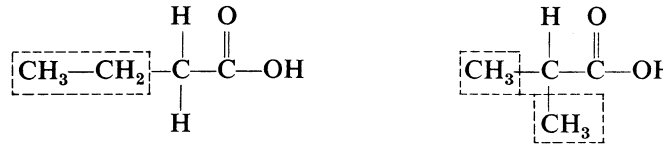
[1] Justus von Liebig (1803-1873) aportó muchas contribuciones importantes a la química y la educación química. Como profesor de química en la Universidad de Giessen, en Alemania, instituyó lo que probablemente fue el primer laboratorio para la instrucción general en química. El y Wöhler investigaron el aceite de almendras amargas, en el que el benzaldehído es el componente principal, y encontró que el grupo benzoilo es común a benzaldehído, ácido benzoico, benzoato de etilo, benzamida, benzoina y otros compuestos afines.

2. Fórmulas y nomenclatura de los ácidos. La serie de los ácidos carboxílicos empieza con el ácido fórmico, que sólo tiene un átomo de carbono, el carbono del grupo carboxilo. Este ácido se obtuvo en la Edad Media por destilación de las hormigas, y el nombre "ácido fórmico" se le dio porque la palabra *formica* en latín significa hormiga. Está relacionado con el metano y, según el sistema de nomenclatura de la U.I.Q.P.A., se le denomina ácido "metanoico". Igualmente, el ácido acético se denomina ácido "etanoico" y por el mismo procedimiento obtenemos los nombres ácido "propanoico", ácido "butanoico", etc. En el Cuadro 5 se muestran comparadamente los nombres y las fórmulas de hidrocarburos, alcoholes, aldehídos y ácidos.

CUADRO 5. FORMULAS Y NOMENCLATURAS DE HIDROCARBUROS, ALCOHOLES, ALDEHIDOS Y ACIDOS

CH_4	CH_3OH	$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$	$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$
Metano	Metanol	Metanal	Acido metanoico
C_2H_6	C_2H_5OH	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$
Etano	Etanol	Etanal	Acido etanoico
C_3H_8	C_3H_7OH	$C_2H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$	$C_2H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$
Propano	Propanol	Propanal	Acido propanoico
$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5CH_2OH$	$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$	$C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$
Tolueno	Alcohol bencílico	Benzaldehído	Acido benzoico

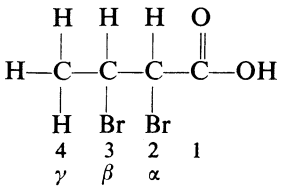
Entre los ácidos alifáticos, el ácido butírico proporciona el primer caso de isomería en los ácidos, siendo los dos isómeros posibles sustancias bien conocidas.



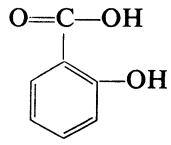
ácido *n*-butírico ..... trivial ..... ácido isobutírico
ácido butanoico ..... U.I.Q.P.A. ..... ácido 2-metilpropanoico
ácido etilacético ..... derivado ..... ácido dimetilacético

Los nombres de los productos de sustitución de los ácidos se asignan según el sistema de la U.I.Q.P.A., numerando los átomos de carbono, dando al carbono del grupo carboxilo el No. 1 y designando

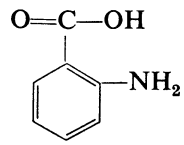
la posición de cada sustituyente. El viejo método de nomenclatura localiza los sustituyentes asignando letras del alfabeto griego a los átomos de carbono del radical alquilo, llamando al carbono adyacente al grupo carboxilo carbono-α.



Acido 2-3-dibromobutanoico
(Acido α, β-dibromobutírico)



Acido *o*-oxibenzoico
(Acido salicílico)



Acido *o*-aminobenzoico
(Acido antranílico)

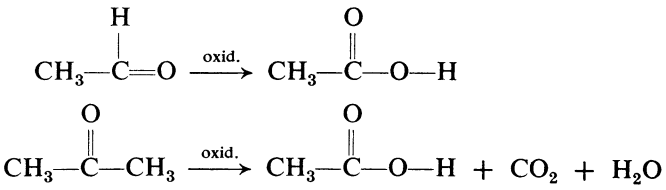
Los ácidos aromáticos se designan como derivados del ácido benzoico, aunque nombres triviales, tales como ácido salicílico y ácido antranílico, se les asignan a algunos de ellos.

PREPARACION DE ACIDOS

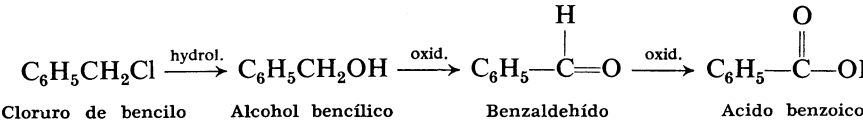
Hay varios métodos generales de síntesis que pueden emplearse para la preparación de cualquiera de los ácidos carboxílicos. Se han encontrado también métodos especiales para obtener determinados ácidos en particular, y algunos de estos métodos son muy importantes para la fabricación de aquellos ácidos que, como el ácido acético, se emplean en grandes cantidades. En algunos casos el mejor método para obtener algún ácido en particular consiste en aislarlo de alguna fuente natural. Este último método puede ilustrarse con la producción de los ácidos palmítico y esteárico a partir de las grasas (Pág. 257).

METODOS GENERALES PARA LA SINTESIS DE ACIDOS

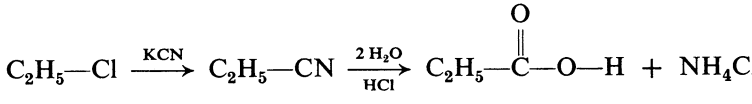
3. Procesos de oxidación. Como ya se mencionó anteriormente, los alcoholes primarios (Pág. 149) y los aldehídos (Pág. 198) pueden oxidarse hasta ácidos sin pérdida de ningún átomo de carbono de la molécula. La oxidación de una cetona (Pág. 199) remueve uno de los radicales alquilo y produce un ácido cuya molécula contiene menos átomos de carbono que la cetona.

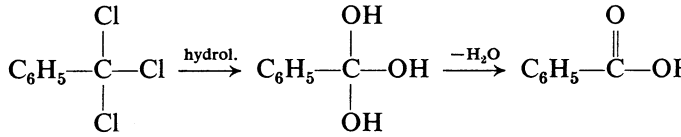


Un procedimiento muy usado en el laboratorio para la preparación del ácido benzoico involucra, en una sola operación, la hidrólisis del cloruro de bencilo a alcohol bencílico y la oxidación del alcohol por una solución alcalina de permanganato de potasio.

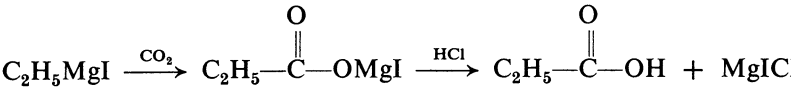


4. Procesos de hidrólisis. Se pueden obtener ácidos por hidrólisis de los nitrilos o de los 1,1,1-tricloruros.





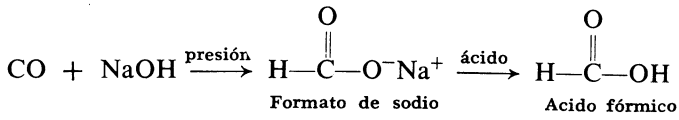
5. Síntesis de ácidos por la reacción Grignard. La reacción del reactivo Grignard con el anhídrido carbónico es un importante método de laboratorio para la síntesis de un ácido.



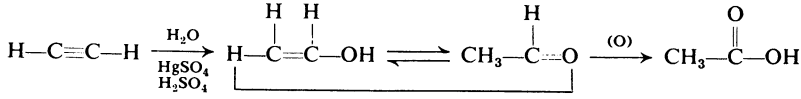
Aunque los métodos anteriores son de aplicación general, sin embargo, la naturaleza del grupo R puede ser tal, que un método de preparación puede tener éxito en un determinado caso mientras en otro fracasa. Por ejemplo, el cloruro de *ter*-butilo forma un reactivo Grignard, el que reacciona con anhídrido carbónico y, después de acidularse, da el ácido trimetilacético, mientras que la reacción del cianuro de potasio con el cloruro de *ter*-butilo, debido a la fuerte basicidad del ion cianuro, produce isobutileno en lugar del cianuro de *ter*-butilo; por lo que el método del nitrilo no es aplicable en este caso.

6. Métodos especiales para la preparación de ciertos ácidos. Algunas veces es conveniente preparar un determinado ácido a partir de una fuente natural o fabricarlo por un método no aplicable a los ácidos carboxílicos en general.

6.1. *Acido fórmico a partir del monóxido de carbono.* La combinación del monóxido de carbono bajo presión con una solución caliente de hidróxido de sodio produce el formato de sodio, del cual se puede liberar el ácido fórmico mediante la adición de la cantidad calculada de ácido sulfúrico.



6.2. *El ácido acético a partir del acetileno.* Grandes cantidades de ácido acético se fabrican muy económicamente a partir del acetileno. En presencia del sulfato mercúrico, el acetileno se combina con el agua, dando acetaldehído, el cual entonces se oxida catalíticamente con aire hasta dar ácido acético. Este método es económico y produce un ácido acético de un elevado grado de pureza.

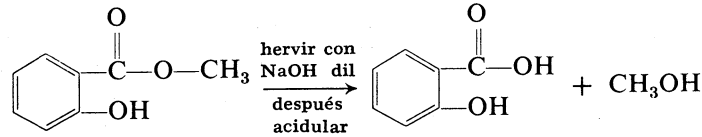


6.3. *Acido acético a partir del vinagre.* El ácido acético se encuentra en el vinagre en una concentración de cerca de un cinco por ciento en peso. La separación del ácido por destilación fraccionada es impracticable, y es necesario neutralizar el ácido con hidróxido de calcio, evaporar la solución hasta desecarla y obtener el ácido acético por destilación del residuo de acetato de calcio con ácido sulfúrico.

6.4. *Acido esteárico a partir del sebo.* La hidrólisis de las grasas produce glicerina y una mezcla de ácidos carboxílicos que contienen ordinariamente de ocho a veinte átomos de carbono. Los ácidos presentes y la proporción relativa de cada uno de ellos varía con la naturaleza de la grasa. Los ácidos obtenidos por hidrólisis del sebo consisten en un 41 por ciento de ácido esteárico, un 18 por ciento de ácido palmítico, un 33 por ciento de ácido oleico y pequeñas cantidades de otros ácidos. El ácido esteárico tiene un punto de fusión más elevado que el ácido palmítico o el oleico, y prensando en caliente la mezcla de ácidos, se pueden separar los componentes de puntos de fusión más bajos en forma líquida, dejando el ácido esteárico que, aunque todavía contiene algo de ácido palmítico y otros ácidos, está sólido. El ácido esteárico comercial triple prensado se usa extensamente para la preparación de ungüentos, velas, estearato de zinc, cremas limpiadoras y otros productos similares.

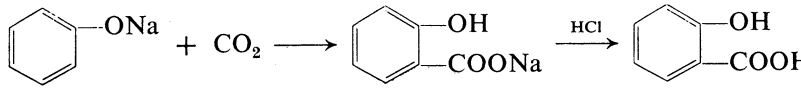
6.5. *Acido salicílico a partir del aceite de gaulteria.* La hidrólisis del aceite de gaulteria (salicilato de metilo) en una solución ca-

liente de álcali diluido produce salicilato de sodio, del cual, por acidulación, se puede obtener el ácido salicílico.



Salicilato de metilo — Acido salicílico

6.6. *Acido salicílico por la reacción de Kolbe.* La mayoría de nuestra existencia comercial de ácido salicílico se ha preparado por el método de Kolbe, calentando el fenóxido de sodio seco y pulverizado con anhídrido carbónico a seis o siete atmósferas y a 125-140° Se obtienen excelentes rendimientos. A mayores temperaturas puede producirse el ácido *p*-hidroxibenzoico.

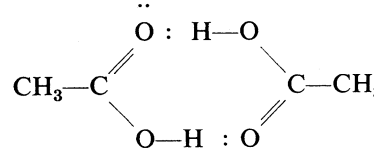


Acido salicílico (p.f. 159°C)

PROPIEDADES FISICAS

A temperatura ambiente los miembros inferiores de los ácidos alifáticos son líquidos; aquellos con doce o más átomos de carbono y todos los ácidos aromáticos son sólidos. En la Tabla 14 se encuentran las constantes físicas para algunos de los ácidos carboxílicos más importantes.

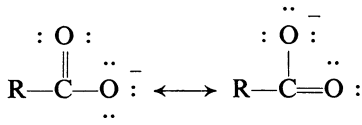
7. Asociación molecular-dimerización. El fenómeno de la asociación molecular mediante el enlace de hidrógeno, encontrado previamente en nuestro estudio de alcoholes, se observa también en los ácidos carboxílicos en una forma más amplia, porque la presencia



Acido acético (dímero)

de dos átomos de oxígeno en el grupo carboxilo permite una asociación del tipo cíclico. En el caso del ácido acético, por ejemplo, la determinación de peso molecular da un valor de 120, la que demuestra que el ácido existe como una molécula doble, llamada "dímero", ya que el peso de la fórmula es sólo de 60.

8. Constante de ionización de un ácido. La ionización de un ácido carboxílico se facilita mediante la estabilización del ion carboxilato por resonancia. La distancia entre los centros de un átomo de carbo-



no y uno de oxígeno unidos por un enlace sencillo es 1.42 Å, y la de un par de estos átomos unidos por un doble enlace es 1.21 Å. La medida actual, mediante los rayos X, muestra que los dos átomos de oxígeno en el ion carboxilato están equidistantes del átomo de carbono y separados de él por 1.27 Å, una distancia intermedia. Por tanto, los enlaces dobles y sencillos del ion carboxilato no tienen existencia independiente, sino que están hibridizados por el fenómeno de la resonancia.

Los ácidos carboxílicos son ácidos relativamente débiles, aunque algunos de sus derivados, por ejemplo, el ácido dicloroacético y el ácido tricloroacético, son comparativamente ácidos fuertes. La fuerza de un ácido se expresa en términos de su constante de ionización, K_A, cuyo valor puede calcularse según la ecuación:

$$K_A = \frac{\text{Concentración del ion hidrógeno} \times \text{concentración del anión}}{\text{Concentración del ácido no disociado}}$$

En una solución 0.1N de ácido acético a 25°C la concentración del ion hidrógeno es 0.00135 ion gramo por litro; y la concentración del ion acetato, por supuesto, también es 0.00135 ion gramo por litro, ya que los dos iones se producen en números iguales. La concentración de las moléculas no disociadas del ácido acético es, por por tanto, 0.1 − 0.00135 = 0.09865 moles gramo por litro.

$$K_A = \frac{0.00135 \times 0.00135}{0.09865} = 1.85 \times 10^{-5}$$

Muy a menudo la fuerza de un átomo se expresa convenientemente como su valor de pK_A; es decir, como el logaritmo negativo de su constante de disociación. Para el ácido acético el valor del pK_A es 4.73.

$$pK_A = -\log K_A = -\log (1.85 \times 10^{-5}) = -(0.27 - 5) = 4.73$$

9. Naturaleza electrónica del grupo carbonilo. Como una ayuda para comprender las propiedades de un ácido carboxílico, conviene considerar la estructura electrónica del grupo carboxilo. La fórmula D es un tipo generalizado que representa la distribución electrónica que resulta de las contribuciones de las estructuras A, B y C. El efec-

to resultante de estas interacciones electrónicas puede tabularse en la siguiente forma:

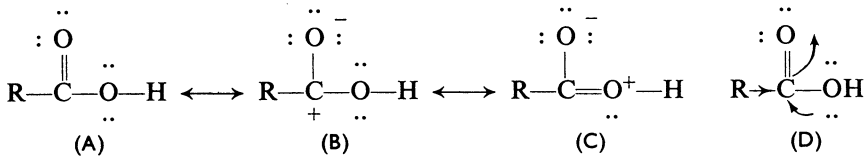


TABLA 14. CONSTANTES FISICAS DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS

Nombre como ácido	Fórmula	P.F. °C	P.EB. °C	K_A a 25°C
Alifáticos				
Fórmico	HCOOH	8.4	100.5	2.1×10^{-4}
Acético	CH_3COOH	16.6	118.1	1.8×10^{-5}
Propiónico	CH_3CH_2COOH	−22.	141.1	1.3×10^{-5}
Butírico	$CH_3CH_2CH_2COOH$	−7.9	163.5	1.5×10^{-5}
Isobutírico	$(CH_3)_2CHCOOH$	−47.	154.4	1.4×10^{-5}
Valeriánico	$CH_3(CH_2)_3COOH$	−59.	187.	1.5×10^{-5}
Caproico	$CH_3(CH_2)_4COOH$	−9.6	202.	
Caprílico	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16.	237.5	
Caprínico	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31.	268.4	
Láurico	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	48.		
Palmítico	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	64.		
Esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69.3		
Aromáticos				
Benzoico	C_6H_5COOH	122.		6.7×10^{-5}
Salicílico	*o*-HOC_6H_4COOH	158.		1.0×10^{-3}
Antranílico	*o*-$H_2NC_6H_4COOH$	145.		1.0×10^{-5}
p-Aminobenzoico	*p*-$H_2NC_6H_4COOH$	187.		1.2×10^{-5}

(*a*) El átomo de hidrógeno es repelido como ion en el grado en que la fórmula C contribuye al estado promedio de la molécula.

(*b*) El átomo de carbono del carbonilo, si consideramos la estructura B, debería mostrar reactividad electrofílica, y la reacción con la hidroxilamina y la fenilhidracina, respectivamente, conduciría a la formación de oximas y fenilhidrazonas, como las obtenidas a partir de aldehídos y cetonas. Sin embargo, el déficit electrónico sobre este átomo de carbono es tan fuertemente anulado por las contribuciones de las otras estructuras, que no se pueden obtener oximas o fenilhidrazonas de los ácidos. Sólo hay la formación de una sal como se muestra en §12.

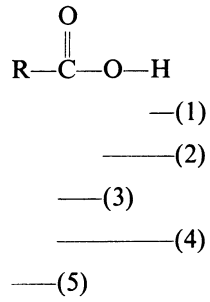
(*c*) El déficit electrónico sobre el carbono del carbonilo (estructura B) está parcialmente cancelado, no sólo por las contribuciones de las estructuras A y C, sino también parcialmente por la atrac-

ción de los electrones del primer átomo de carbono (alfa), del grupo R (véase el §27). Este efecto inductivo también sirve para incrementar la reactividad del carbono-α y los átomos de hidrógeno que tiene unidos.

El considerar estas estructuras electrónicas ayuda al estudio de las reacciones de los ácidos que a continuación se tabulan.

REACCIONES QUIMICAS DE LOS ACIDOS

La inspección de la fórmula de un ácido carboxílico muestra que una reacción química puede alterar la estructura molecular en las cinco diferentes direcciones que se indican en el siguiente cuadro:



1. Sustitución del hidrógeno ionizable. Considere la estructura C, §9.
2. Sustitución del grupo oxhidrilo. Véase la estructura A, §9.
3. La reacción en el grupo carbonilo. Refiérase al párrafo (*b*), §9.
4. La eliminación del grupo carboxilo.
5. Sustitución del grupo R. Véase el §14.

Las propiedades químicas de un ácido pueden clasificarse adecuadamente bajo estos cinco encabezados y se les discutirá en ese orden.

10. Reacciones del hidrógeno ionizable. Los ácidos carboxílicos forman sales por reacción con los metales o con las bases.

10.1. *Acción sobre los metales.* La acción de un ácido con un metal origina la oxidación del metal por el ion hidrógeno hasta formar el ion metálico con la consiguiente reducción del ion hidrógeno a hidrógeno libre. Puesto que la ionización de los ácidos carboxílicos es pequeña, la reacción entre uno de estos ácidos y un metal (por ejemplo, zinc) transcurre lentamente.

$$2\,CH_3COOH + Zn \longrightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2$$

10.2. *Formas de sales con las bases.* Los ácidos orgánicos, lo mismo que los inorgánicos, son neutralizados por las bases formando sales. Los óxidos metálicos y los carbonatos pueden usarse como bases, así como los hidróxidos.

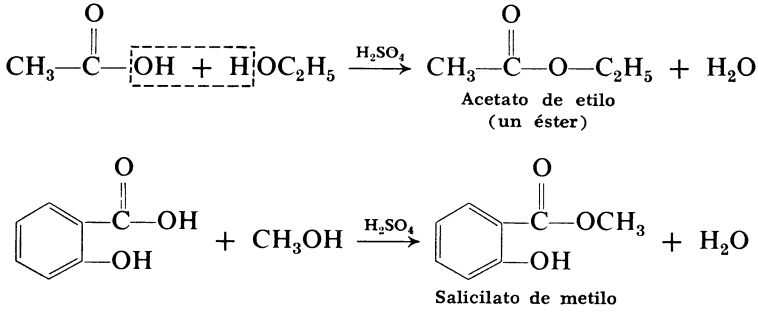
$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$
$$2\,RCOOH + HgO \longrightarrow (RCOO)_2Hg + H_2O$$
$$2\,RCOOH + CaCO_3 \longrightarrow (RCOO)_2Ca + H_2O + CO_2$$
$$RCOOH + NH_4OH \longrightarrow RCOONH_4 + H_2O$$

Muchas de las sales de los ácidos orgánicos son muy útiles. El acetato de sodio, $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$, es un reactivo de laboratorio muy común y a menudo se le usa como un álcali débil. Su solución acuosa es ligeramente alcalina al tornasol. Las sales de los ácidos grasos superiores son los jabones, Pág. 257. Una barra de jabón ordinario consiste principalmente en una mezcla de palmitato de sodio, $C_{15}H_{31}COONa$, estearato de sodio, $C_{17}H_{35}COONa$; y oleato de sodio, $C_{17}H_{33}COONa$. El ácido oleico es un ácido no saturado.

El benzoato de sodio, C_6H_5COONa se obtiene fácilmente en un alto grado de pureza y a menudo se utiliza como un preservativo para alimentos cuando éstos tienen un carácter ligeramente ácido; el efecto preservativo es casi despreciable en medio alcalino. El salicilato de sodio, $C_6H_4(OH)COONa$, se emplea frecuentemente como un preservativo para productos no comestibles como los mucílagos y las gomas.

11. Sustitución del grupo oxhidrilo. La sustitución del grupo oxhidrilo conduce a la formación de ésteres, cloruros de ácido o amidas.

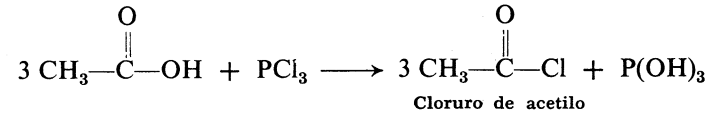
11.1. *Producción de ésteres.* Los ésteres se obtienen calentando los ácidos con alcoholes. La presencia de un catalizador ácido, como el ácido sulfúrico, incrementa la velocidad de la reacción.



Los ésteres se estudiarán en el Cap. 11.

11.2. *Formación de cloruros de acilo.* El tricloruro de fósforo, el pentacloruro de fósforo y el cloruro de tionilo son de uso común

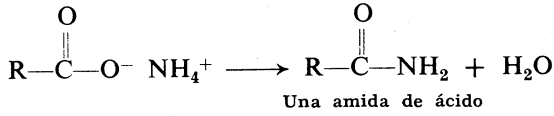
para la conversión de un ácido carboxílico en un cloruro de acilo (Las ecuaciones en que se utilizan estos dos últimos reactivos se presentan en la Pág. 236).



Cloruro de acetilo

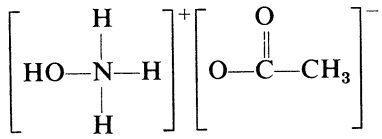
Las propiedades de los cloruros de acilo se discuten en el Cap. 10.

11.3. *Formación de amidas de ácido.* Cuando se calientan las sales de amonio de los ácidos orgánicos, se elimina el agua de la sal y se produce una amida ácida. Las amidas serán estudiadas en el Cap. 10.

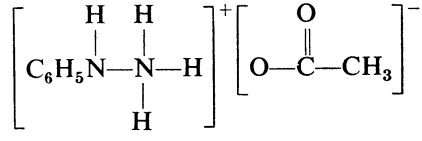


Una amida de ácido

12. Reacciones en el grupo carbonilo. Como se explicó en la Pág. 217, el átomo de carbono del carbinol de un ácido no está suficientemente desprovisto de carga electrónica para actuar como un aceptor de electrones de bases como la hidroxilamina y la fenilhidracina; por tanto, en contraste con el comportamiento del grupo carbonilo de un aldehído o cetona, los ácidos no forman oximas o fenilhidrazonas, sino simplemente las sales correspondientes.



Acetato de hidroxilamina



Acetato de fenilhidrazona

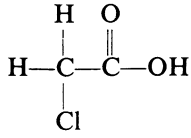
La única propiedad del grupo carbonilo que merece considerarse aquí es su reducción a CH_2 por el hidruro de litio aluminio.

13. Eliminación del grupo carboxilo. La eliminación del grupo carboxilo de un ácido con la formación de un hidrocarburo o cetona se ha estudiado previamente. Véanse las Págs. 57, 180.

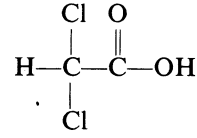
14. La sustitución en un ácido carboxílico. Las reacciones de sustitución de los ácidos alifáticos y aromáticos requieren una discusión separada.

14.1. *La sustitución en ácidos alifáticos.* La cloración del ácido acético bajo la luz solar, o en presencia de un poco de tricloruro de fósforo, conduce a la formación suscesiva de los ácidos mono,

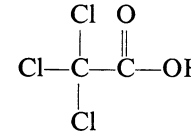
di y tricloroacéticos de valor industrial. La acidez aumenta con la introducción de cloro y, aunque el ácido acético es un ácido débil, el ácido tricloroacético es comparativamente un ácido fuerte.



Acido monocloro-acético

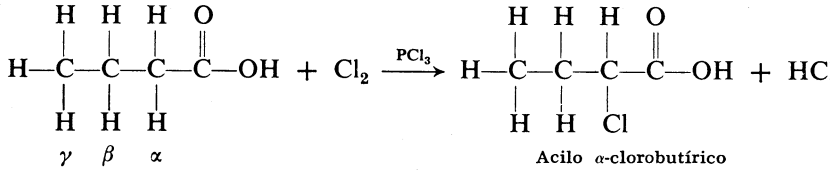


Acido dicloro-acético



Acido tricloro-acético

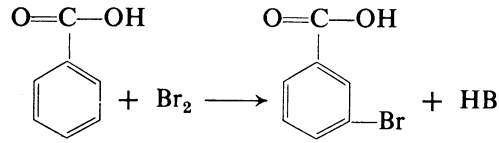
En la halogenación de un ácido alifático superior (por ejemplo, el ácido butírico), la sustitución se efectúa preferentemente en el carbono alfa. Una explicación de este comportamiento se obtiene considerando la estructura D (Pág. 216). El átomo de carbono del carbonilo atrae electrones del átomo de carbono-α del grupo alquilo, causando así un aumento en la facilidad de sustitución de uno de los átomos de hidrógeno-α.



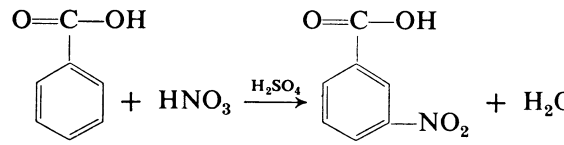
γ β α

Acilo α-clorobutírico

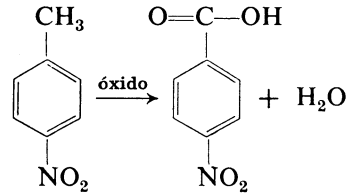
14.2. *La sustitución en los ácidos aromáticos.* El ácido benzoico se sustituye principalmente en la posición *meta*. Los ácidos sustituidos *orto* o *para* se preparan usualmente a partir de derivados del tolueno.



Acido *m*-bromobenzoico



Acido *m*-nitrobenzoico



Acido *p*-nitrobenzoico

ACIDOS MONOCARBOXILICOS INDIVIDUALMENTE IMPORTANTES

Además del ácido acético, que se ha utilizado como ejemplo al explicar muchas de las propiedades de los ácidos, hay algunos otros que merecen una consideración especial.

15. Acido fórmico El ácido fórmico, fabricado a partir del monóxido de carbono como se indicó en la Pág. 212, se utiliza industrialmente en el curtido de los cueros y en la coagulación de látex del hule. El ácido sulfúrico concentrado y caliente descompone al ácido fórmico en monóxido de carbono y agua. Con el reactivo de Tollens, una solución de cloruro mercúrico y otros agentes oxidantes, el ácido fórmico actúa como reductor. Observe que el ácido fórmico, en

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{conc.}} CO + H_2O$$

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + 2\,HgCl_2 \longrightarrow 2\,HgCl + CO_2 + 2\,HCl$$

$$(H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O)^- + \underbrace{2\,Ag^+ + 3\,(OH)^-}_{\text{Reactivo de Tollens}} \longrightarrow CO_3^{--} + 2\,Ag + 2\,H_2O$$

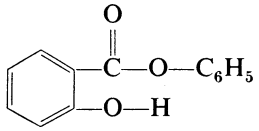
virtud de tener un grupo carbonilo entre un átomo de hidrógeno y un grupo oxhidrilo, tiene un poder reductor semejante al de un aldehído.

16. Acidos palmítico, esteárico y oleico. Estos ácidos, que se obtienen por hidrólisis de las grasas, se usan extensamente en la forma de sus sales de sodio, y son los componentes principales del jabón. Véase la Pág. 257.

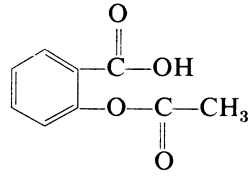
17. Acido benzoico. El ácido benzoico se encuentra en varias resinas, particularmente en la del benjuí, y en forma de su éster bencílico en los bálsamos del Perú y de Tolú. Cristaliza del agua en hojuelas brillantes que se funden a 121.4°. Su solución saturada en agua a 25°C contiene 3.4 g de ácido por litro de solución y su *p*H es 2.8. Para el uso del benzoato de sodio como un preservativo, véase la Pág. 218. El ácido benzoico, cuando es ingerido por mamíferos, se elimina como benzoilglicina, ácido hipúrico (véase la Pág. 357).

18. Acido salicílico. El ácido salicílico, cuya preparación se mostró en la Pág. 213, se usa para la preparación del salicilato de me-

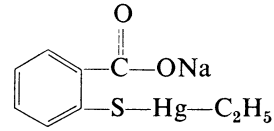
tilo (aceite sintético de gaulteria) (Pág. 213), salol, aspirina, merthiolate y otras sustancias empleadas como medicinas.



Salol

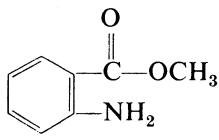


Acido acetilsalicílico (aspirina)

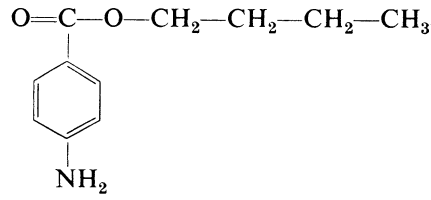


Merthiolate

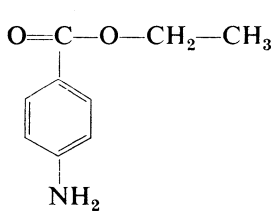
19. Los ácidos aminobenzoicos. La reducción de los ácidos nitrobenzoico produce los correspondientes amino ácidos, cuyos derivados, particularmente los ésteres, son de gran valor. El antranilato



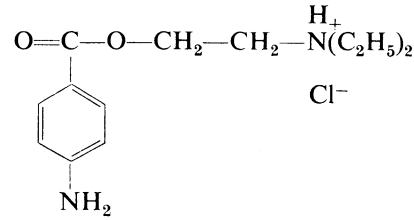
o-aminobenzoato de metilo. (Antranilato de metilo)



p-aminobenzoato de butilo (Butesin)



p-aminobenzoato de etilo (Anestesia)

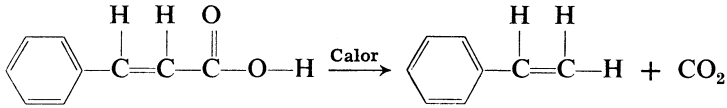


p-aminobenzoato de dietilaminoetilo (Procaína) (Novocaína)

de metilo, que imparte su olor característico a los azahares, se sintetiza industrialmente para emplearlo en perfumería. Varios ésteres del ácido *p*-aminobenzoico son importantes como anestésicos locales.

El ácido p-aminobenzoico como una vitamina. La analogía estructural del ácido *p*-aminobenzoico y la sulfanilamida puede explicar parcialmente las propiedades bactericidas de las drogas "sulfas". El ácido *p*-aminobenzoico es una vitamina o factor de crecimiento para algunas bacterias, pero el crecimiento y reproducción de las bacterias aparentemente se inhibe cuando la bacteria acepta la sulfanilamida (u otra droga "sulfa") en lugar del ácido *p*-aminobenzoico. Consecuentemente la bacteria no se multiplica y el sistema de defensas naturales del cuerpo humano puede vencer la infección bacteriana.

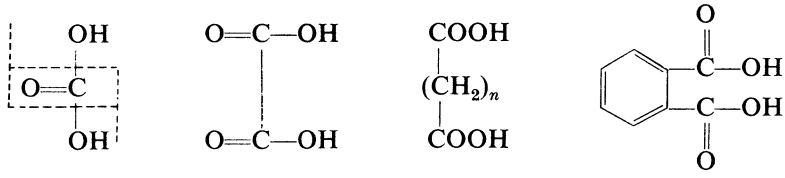
20. Acido cinámico. El ácido cinámico, que se encuentra en la goma de benjuí y otros bálsamos naturales, se prepara por la reacción de Perkin (véase la Pág. 197). Varios de sus ésteres se utilizan en perfumería. La descarboxilación térmica del ácido cinámico produce el estireno.



Acido cinámico — Estireno

ACIDOS DICARBOXILICOS

21. Características generales. Además de los ácidos monocarboxílicos que hemos estudiado, hay otros ácidos importantes, tanto alifáticos como aromáticos, que contienen dos grupos carboxilos por molécula. En cierto sentido puede considerarse el ácido carbónico como el primer miembro de esta serie, porque es dibásico y porque, siendo el carbonilo común a los dos oxhidrilos, puede decirse que contiene dos radicales carboxilo.

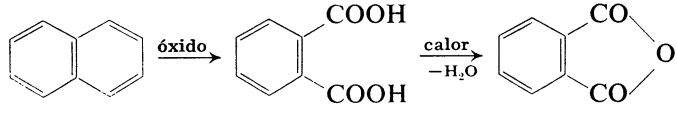


Acido carbónico — Acido oxálico — Fórmula general de un ácido dibásico alifático — Acido *o*-ftálico

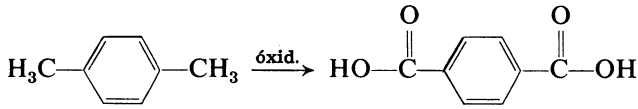
En la serie de alifática nos limitaremos a considerar aquellos ácidos dibásicos en los cuales, en la fórmula general, n tiene valores que van de cero a cuatro; el ácido oxálico satisface la fórmula general asignándosele a n un valor de cero.

22. Preparación. Los ácidos de este tipo se obtienen por oxidación de sustancias apropiadas o por la hidrólisis de los correspondientes nitrilos.

22.1. *Oxidación de hidrocarburos.* Este método, un procedimiento estándar para la fabricación de los ácidos ftálicos, rara vez es aplicable a la producción de ácidos dibásicos alifáticos.

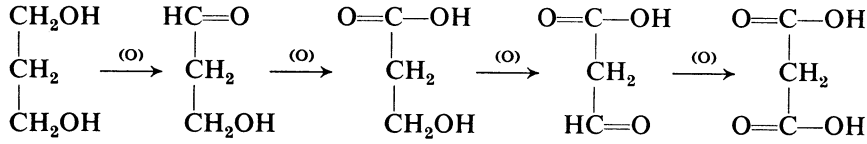


Naftaleno — Acido ftálico — Anhídrido ftálico



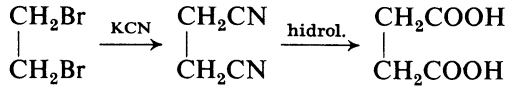
p-xileno Acido tereftálico

22.2. *Oxidación de alcoholes dioxhidrílicos.* Vimos en la Pág. 157 que el etilenglicol puede convertirse, a través de una serie de productos intermedios, en ácido oxálico. De igual manera el trimetilenglicol produce ácido malónico a través de una serie de intermedios.



Trimetilen glicol Acido malónico

22.3. *Hidrólisis de nitrilos.* Los nitrilos, formados por la acción de los dihaluros con cianuro de potasio, pueden hidrolizarse hasta ácidos dibásicos. La preparación del ácido succínico a partir del dibromuro de etileno es un buen ejemplo de este tipo de síntesis.



Dibromuro de etileno Succinonitrilo Acido succínico

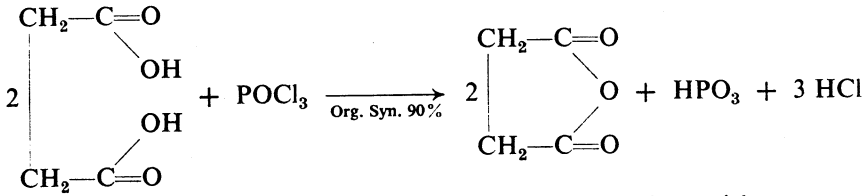
23. Propiedades físicas. Todos los ácidos dibásicos son sólidos a temperatura ambiente. Los miembros alifáticos de esta serie alternan marcadamente sus puntos de fusión con valores altos y bajos según que los ácidos tengan número "par" o "non" de átomos de carbono (la llamada regla de zigzag, la cual se muestra en la Pág. 268).

TABLA 15. NOMBRES Y FORMULAS DE LOS ACIDOS DIBASICOS ALIFATICOS

Fórmula	Nombre U.I.Q.P.A.	Nombre trivial	P.F	Sol. g/100 g H_2O
HOOC—COOH	Acido etanodioico	Acido oxálico	189.	10.2^{20}
HOOC—CH_2—COOH .	Acido propanodioico	Acido malónico	135.6	139.4^{15}
HOOC$(CH_2)_2$COOH ...	Acido butanodioico	Acido succínico	185.	6.84^{20}
HOOC$(CH_2)_3$COOH ...	Acido pentanodioico	Acido glutárico	97.5	83.3^{14}
HOOC$(CH_2)_4$COOH ...	Acido hexanodioico	Acido adípico	151.	1.44^{15}
HOOC$(CH_2)_5$COOH ...	Acido heptanodioico	Acido pimélico	103.	4.1^{20}
HOOC$(CH_2)_6$COOH ...	Acido octanodioico	Acido subérico	140.	$0.142^{15.5}$
HOOC$(CH_2)_7$COOH ...	Acido monadioico	Acido azelaico	106.5	0.214^{20}
HOOC$(CH_2)_8$COOH ...	Acido decanodioico	Acido sebácico	134.5	0.10

24. Compuestos cíclicos a partir de ácidos dibásicos alifáticos. Los grupos carboxilo de un ácido dibásico pueden reaccionar entre sí o con determinados reactivos para formar anhídridos cíclicos, imidas o cetonas, que contienen cinco o seis átomos en un anillo. Veremos en la Pág. 270 que las estructuras cíclicas de cinco o seis átomos se forman con facilidad y usualmente tienen un alto grado de estabilidad.

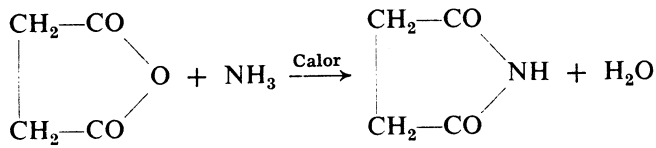
24.1. *Anhídridos cíclicos.* Cuando se calienta con anhídrido acético u oxicloruro de fósforo, el ácido succínico produce un anhídrido cíclico.



Acido succínico — Anhídrido succínico

El ácido glutárico se comporta en forma similar, dando un anhídrido cíclico de seis átomos en el anillo-cinco de carbono y uno de oxígeno.

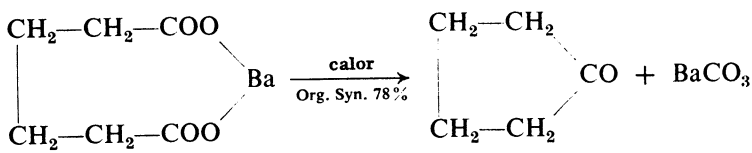
24.2. *Imidas cíclicas.* La succinimida puede prepararse convenientemente calentando el ácido succínico o su anhídrido con amoníaco.



Succinimida (p.f. 125°)

La succinimida es ácida y forma sales con las bases en las que el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno es sustituido por un ion metálico.

24.3. *Cetonas cíclicas.* Calentando el adipato de bario se obtiene la ciclopentanona.

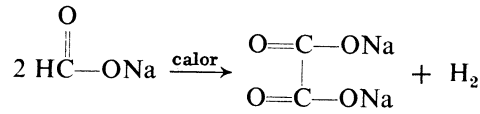


Adipato de bario — Ciclopentanona (p.eb. 130.6°)

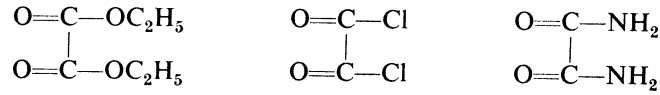
ACIDOS DIBASICOS IMPORTANTES

25. Acido oxálico. El ácido oxálico es uno de los ácidos orgánicos conocido desde hace mucho tiempo. Scheele lo preparó en 1776 por oxidación del azúcar de caña y demostró que la sustancia así preparada era idéntica al ácido oxálico que había sido aislado previamente a partir de la acedera. El ácido oxálico y sus sales están distribuidas ampliamente en la naturaleza y se les encuentra en el ruibarbo, en algunas variedades del hongo Boletus, en algunas especies de Salicornia y en otros vegetales.

25.1. *Preparación del ácido oxálico.* Aunque el ácido oxálico se forma al oxidar el etilenglicol, el proceso es demasiado costoso para ser utilizado comercialmente. La mayor parte del consumo es abastecido con el ácido oxálico obtenido del oxalato de sodio que se produce al calentar el formiato de sodio (véase la Pág. 212 para la fabricación del formiato de sodio a partir del monóxido de carbono).

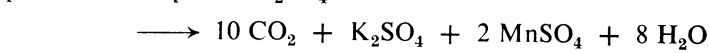


25.2. *Reacciones del ácido oxálico.* El ácido oxálico forma los usuales derivados de los ácidos por procesos semejantes a los empleados para preparar derivados de los ácidos monocarboxílicos.

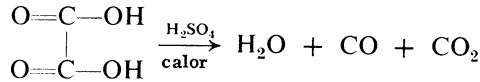


Oxalato de etilo — Cloruro de oxalilo — Oxamida

El ácido oxálico es oxidado cuantitativamente por una solución caliente de permanganato de potasio y ácido sulfúrico, lo que se indica en las ecuaciones siguientes.

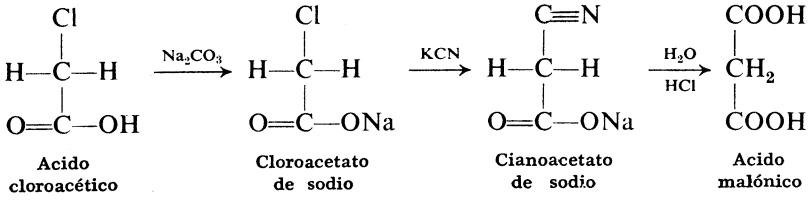


La deshidratación del ácido oxálico por calentamiento con ácido sulfúrico concentrado resulta en su descomposición en monóxido de carbono y dióxido de carbono. No existe ningún anhídrido cíclico del ácido oxálico comparable por su estructura con el anhídrido succínico.



26. Acido malónico. El ácido malónico es un importante ácido dibásico que se encuentra en pequeñas cantidades como sal de cal-

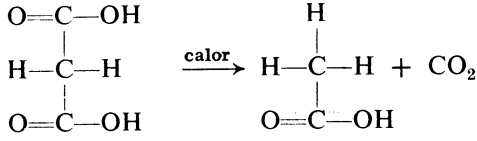
cio en la remolacha. Sin embargo, ninguna fuente natural proporciona una cantidad adecuada del ácido, y el ácido malónico se sintetiza a partir del ácido cloroacético, como se demuestra con las siguientes ecuaciones. Es esencial neutralizar completamente el ácido cloro-



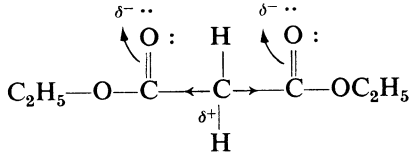
Acido cloroacético — Cloroacetato de sodio — Cianoacetato de sodio — Acido malónico

acético antes de adicionar el cianuro de potasio para evitar el desprendimiento del letal ácido cianhídrico gaseoso. También es importante efectuar el experimento en una campana de humos que tenga un buen tiro.

El ácido malónico es un compuesto cristalino p.f. 135.6°, fácilmente soluble, tanto en el agua como en el alcohol. A temperaturas arriba de su punto de fusión se descompone en ácido acético y anhídrido carbónico.



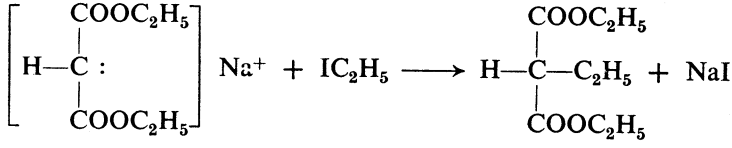
27. Malonato de dietilo. El malonato de dietilo tiene un grupo CH_2 entre dos grupos CO (en lugar de que esté adyacente a uno) y, como muchas de estas sustancias, es francamente ácido. Quizá la mejor explicación de la acidez de los átomos de hidrógeno del metileno es que los grupos carbonilo vecinos transmiten, por efectos inductivos, una carga positiva parcial al carbono del metileno. Como consecuencia de dichos efectos inductivos, el protón se retiene débilmente.



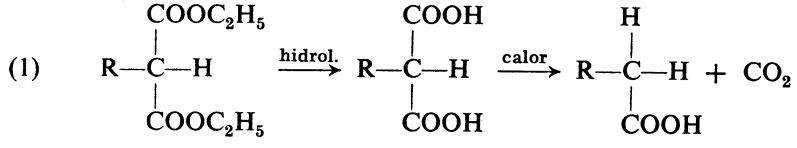
Los átomos de hidrógeno de todos estos compuestos en los que hay un grupo CH_2 (o CHR) entre dos radicales carbonilo son muy reactivos (comparar el éster acetoacético, Pág. 348).

Todos los átomos de hidrógeno del grupo CH_2 en el éster malónico son lo suficientemente ácidos para permitir la fácil formación de un derivado de sodio mediante la acción del sodio metílico o el

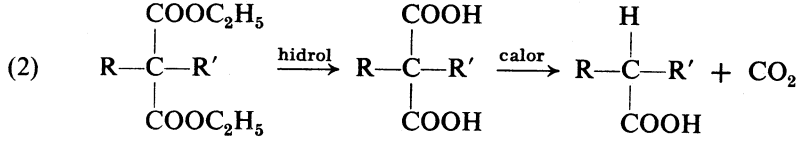
etóxido de sodio. Este derivado del sodio reaccionará con un haluro de alquilo (por ejemplo, el yoduro de etilo) y formará un compuesto en el que el grupo etilo está unido al átomo de carbono del metileno.



Repitiendo este proceso, puede sustituirse por sodio el átomo de hidrógeno que le queda al carbono del metileno, y así el sodio, a su vez, puede sustituirse por otro grupo alquilo. En esta forma el malonato de dietilo puede producir mono o dialquil derivados como se indica en las Ecs. (1) y (2). La hidrólisis de estos ésteres y la pérdida de anhídrido carbónico termina en la formación de mono o dialquil derivados del ácido acético.



(A)



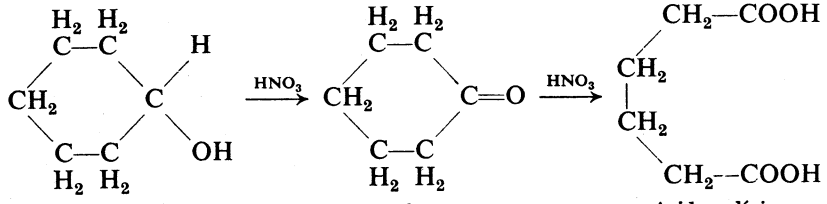
(B)

Las radicales R y R′ pueden representar cualquier grupo alquilo y es fácil ver que por el procedimiento del éster malónico se pueden sintetizar una gran variedad de ácidos.

28. Acido succínico. El ácido succínico ($HOOC—CH_2—CH_2—COOH$) se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, encontrándose pequeñas concentraciones de él en muchas frutas sin madurar. El abastecimiento de ácido succínico procedente de las fuentes naturales es demasiado pequeño para que este procedimiento tenga valor industrial y, por lo tanto, se produce el ácido por síntesis (Pág. 224).

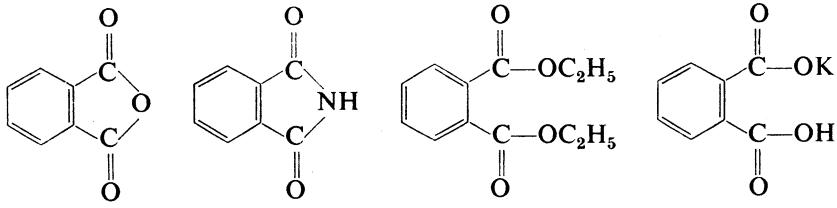
29. Acido glutárico. Las propiedades del ácido glutárico ($HOOC—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$) son comparables a las del ácido succínico. No ha alcanzado importancia industrial.

30. Acido adípico. El ácido adípico, ácido hexanodioico, se produce por oxidación del ciclohexanol, obtenido por la hidrogenación del fenol (Pág. 397).



Ciclohexanol — Ciclohexanona — Acido adípico Org. Syn. 58%

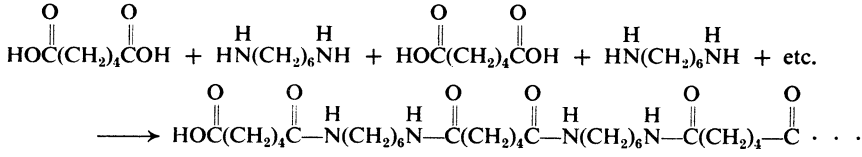
31. Los ácidos ftálicos. En la Pág. 223 se mostró la formación de los ácidos *orto* y *para* ftálicos. El isómero *meta* por el momento no es muy importante. El ácido *orto*, cuando se calienta, pierde agua y forma el anhídrido tan fácilmente que el anhídrido ftálico es una sustancia muy común. Cuando se calienta con amoníaco produce la ftalimida. El *o*-ftalato de dietilo se usa industrialmente como plastificante para celuloide, fijador de perfumes y desnaturalizante del alcohol etílico. El ftalato ácido de potasio es uno de los estándares oficiales en acidimetría.



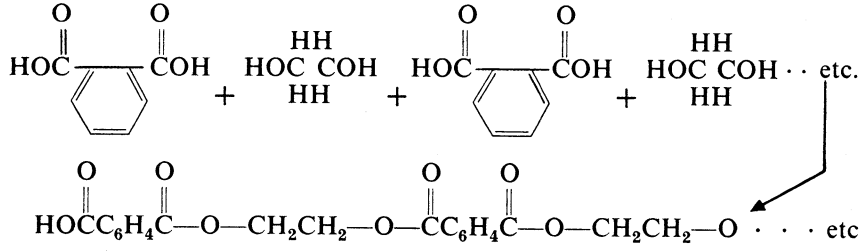
Anhídrido ftálico — Ftalimida — Ftalato de etilo — Ftalato ácido de potasio

32 Polímeros a partir de los ácidos dibásicos. Los ácidos dibásicos se utilizan ampliamente en la industria para fabricar polímeros de condensación (véase la Pág. 230) por reacción con alcoholes dioxhidrílicos o trioxhidrílicos o con diaminas.

32.1. *Nylon.* El nombre "nylon" se ha aplicado a un tipo de poliamida plástica que puede prepararse a partir de los ácidos dibásicos y de las diaminas. Un ejemplo típico de este material es la poliamida formada por la reacción del ácido adípico con la hexametilendiamina. La hexametilendiamina que se necesita (1-6, diaminohexano) puede prepararse por reducción de la diamida del ácido adípico o del correspondiente nitrilo. Por consiguiente, tanto la diamina como el ácido dibásico apropiado para la preparación del nylon pueden obtenerse a un costo razonable a partir del fenol, un derivado del alquitrán de hulla.



32.2. *Los gliptales o resinas alquídicas.* Los gliptales o resinas alquídicas comprenden una clase importante de plásticos que han alcanzado importancia industrial. Estos compuestos son poliésteres de ácidos, conteniendo cuando menos dos grupos carboxilos y alcoholes polioxhidrílicos. El ácido ftálico y el etilenglicol proporcionan un ejemplo adecuado de la formación de este tipo de éster.

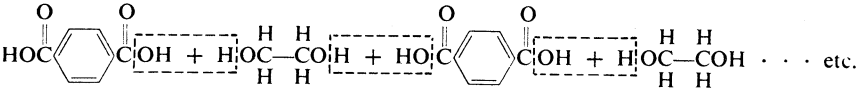


La esterificación lineal de moléculas alternadas de un ácido dibásico con un alcohol dioxhidrílico puede continuarse hasta que se produce un poliéster de alto peso molecular. Las resinas lineales de este tipo se ablandan al calentarlas (carácter termoplástico) y se disuelven en determinados disolventes orgánicos. De aquí que sean útiles para la fabricación de pinturas y barnices.

Por sustitución del glicol del ejemplo anterior por la glicerina y agregando una cantidad adicional del ácido dibásico a una temperatura más elevada, se pueden obtener poliésteres unidos tridimensionalmente. Estos ésteres son termofijos e insolubles en la mayoría de los disolventes comunes.

Los alcoholes usados con más frecuencia para obtener resinas gliptálicas (o alquídicas) son el glicol y la glicerina. Los ácidos pueden ser maleico, adípico, ftálico, u otros ácidos dibásicos o tribásicos que puedan obtenerse a bajo costo.

32.3. *Dacrón.* Se conoce como dacrón a un poliéster del ácido tereftálico (ácido *p*-ftálico) y al etilenglicol que se utiliza en la fibra



sintética. Además de la excelente resistencia a las arrugas y su estabilidad dimensional, es resistente a la polilla, al moho y a la abrasión.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba las fórmulas estructurales y el nombre según la U.I.Q.P.A. para todos los ácidos carboxílicos de fórmula C_4H_9COOH.
2. Muestre mediante ecuaciones cómo es posible preparar:
   (*a*) ácido acético a partir del alcohol etílico
   (*b*) ácido acético a partir del acetileno
   (*c*) ácido benzoico a partir del cloruro de benzoílo
   (*d*) ácido propiónico a partir del alcohol etílico
   (*e*) ácido propiónico por una reacción de Grignard
   (*f*) ácido trimetilacético por una reacción de Grignard
   (*g*) ácido fórmico a partir de monóxido de carbono
   (*h*) ácido salicílico a partir del aceite de gaulteria
   (*i*) ácido salicílico a partir de fenol
   (*j*) anhídrido succínico a partir del dibromuro de etileno
   (*k*) ácido tereftálico a partir del *p*-xileno
   (*l*) ácido succínico a partir del dibromuro de etileno
   (*m*) ácido oxálico a partir del ácido fórmico
   (*n*) ácido malónico a partir del ácido acético
   (*o*) ácido adípico a partir del fenol
3. ¿Cómo explica usted la siguiente observación:
   (*a*) un ácido, aunque contiene un grupo carbonilo, no forma una oxima o fenilhidrazona?
   (*b*) ¿el ácido acético muestra un peso molecular doble del que corresponde al peso de su fórmula?
   (*c*) ¿la halogenación de un ácido graso (por ejemplo el ácido butírico) ocurre en el carbono *alfa*?
   (*d*) ¿la sustitución en el núcleo aromático del ácido benzoico ocurre en la posición *meta*?
   (*e*) ¿el ácido fórmico, en contacto con el ácido acético, muestra propiedades reductoras?
   (*f*) ¿el ácido oxálico posee propiedades reductoras?
4. Escriba ecuaciones que demuestren cómo ciertos ácidos dibásicos pueden formar:
   (*a*) anhídridos cíclicos, (*b*) imidas cíclicas, (*c*) cetonas cíclicas.
5. Mediante fórmulas y ecuaciones ilustre usted el uso de ciertos ácidos dibásicos en la manufactura de resinas gliptálicas, nylon y dacrón.
6. ¿Qué peso de cada una de las siguientes sustancias contendrá un litro de solución? 0.1 normal:

   (*a*) ácido acético — (*b*) ácido succínico
   (*c*) ácido benzoico — (*d*) ácido oxálico
   (*e*) ácido ftálico — (*f*) ftalato ácido de potasio

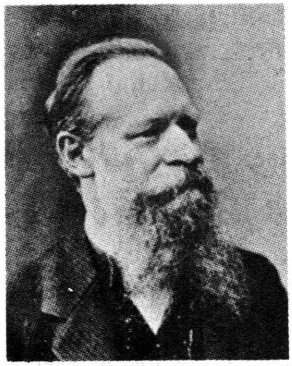
7. ¿Qué peso de cada una de las siguientes sustancias se requerirá para neutralizar 40 ml de solución de hidróxido de sodio 0.5N? (Desprecie el hecho de que las soluciones de sales de sodio pueden no ser estrictamente neutras).

   (*a*) ácido acético — (*b*) ácido oxálico
   (*c*) ácido adípico — (*d*) ftalato ácido de potasio

8. ¿Cuál es el peso molecular de un ácido graso cuya sal de plata contiene 51.6% de plata (Ag = 107.88)? ¿Cuántos ácidos grasos isómeros de este peso molecular son posibles?
9. ¿Qué ácido monocarboxílico por descarboxilación producirá:

   (*a*) neopentano (*b*) benceno
   (c) *p*-dibromobenceno (*d*) 1,1,2,2-tetrabromoetano?

10. Si una solución de ácido oxálico es 0.5 normal como ácido, ¿también será 0.5 normal como un agente reductor? ¿Qué ocurre respecto al ácido fórmico?



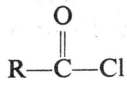
Ernst Beckmann[1]

◆◆◆ 10

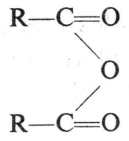
Derivados de Acidos I:

Haluros de Acilo, Anhídridos de Acido y Amidas

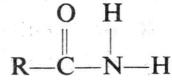
Hay cuatro derivados funcionales de los ácidos que pueden obtenerse por sustitución de una parte del grupo carboxilo por otros átomos o grupos atómicos. Estos derivados son los cloruros de acilo, anhídridos de ácido, amidas y ésteres.



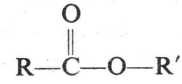
Un cloruro de acilo



Un anhídrido ácido



Una amida ácida



Un éster

Los primeros compuestos de estas tres clases se estudiarán en este capítulo, y los ésteres, que están relacionados con las grasas y las ceras, se verán en el Cap. 11.

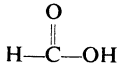
[1] Ernst Beckmann (1853-1923) estudió con Kolbe y Wislicenus. Fue el primer director del Kaiser Wilhelm Institut für Chemie (Instituto Kaiser Guillermo para Química). Es más conocido por sus estudios de las transposiciones moleculares y por el término diferencial que diseñó para medir pequeñas diferencias de temperatura.

1. Los cloruros de acilo. El átomo de halógeno de un haluro de acilo puede ser flúor, cloro, bromo o yodo. Ordinariamente, no se obtiene ninguna ventaja especial usando fluoruros, bromuros y yoduros de acilo, por lo que nuestra discusión sobre los haluros de acilo se ilustra con los cloruros de acilo.

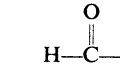
Los cloruros de acilo más extensamente usados son el cloruro de acetilo y el cloruro de benzoílo.

1.1 *Fórmulas y nomenclatura de los cloruros de acilo.* Los nombres de los cloruros de los ácidos orgánicos se derivan cambiando la terminación "oico" en el nombre de la unión de la U.I.Q.P.A. del ácido por "oílo". En los nombres triviales de los ácidos la terminación "ico" se convierte en "ilo" para los cloruros de acilo. El nombre genérico "cloruro de acilo" se utiliza para designar a cualquier miembro de la serie de los cloruros de los ácidos orgánicos (Cuadro 6).

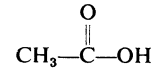
CUADRO 6. LOS ACIDOS ORGANICOS Y SUS CLORUROS



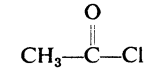
Acido metanoico (ácido fórmico)



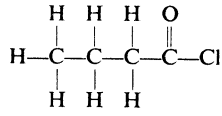
Cloruro de metanoílo (cloruro de formilo) (inestable)



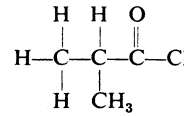
Ácido etanoico (ácido acético)



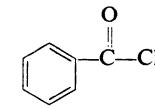
Cloruro de etanoílo (cloruro de acetilo)



Cloruro de butanoílo (cloruro de *n*-butirilo)



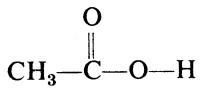
Cloruro de metilpropanoílo (cloruro de isobutirilo)



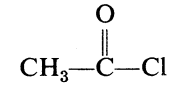
Cloruro de benzoílo

1.2 *Preparación de cloruros de acilo.* Los cloruros de acilo se preparan por reacción de los ácidos orgánicos con los cloruros de los ácidos inorgánicos. Los cloruros de los ácidos inorgánicos usados con más frecuencia para este propósito son el tricloruro de fósforo, el pentacloruro de fósforo y el cloruro de tionilo.

1.3 *Propiedades físicas de los cloruros de acilo.* Los cloruros de los ácidos alifáticos, en su mayor parte, son líquidos de bajo punto de ebullición que poseen olores fuertemente irritantes. Sus puntos de ebullición son más bajos que los de los ácidos de los que se derivan —una propiedad que resulta de la sustitución del grupo oxhidrilo del ácido por el halógeno y la consiguiente pérdida de la asociación molecular mediante los enlaces de hidrógeno (véase la Pág. 32). El punto de ebullición del cloruro de benzoílo (198°), aunque relativamente alto, es aún considerablemente más bajo que el del ácido benzoico (250°).



Acido acético
Asociado (p.eb. 118°)



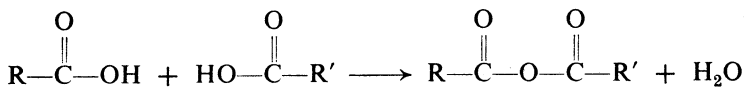
Cloruro de acetilo
No asociado (p.eb. 52°)

El cloruro de formilo es desconocido, pues a pesar de todos los intentos para prepararlo, sólo se han obtenido sus productos de descomposición, monóxido de carbono y ácido clorhídrico.

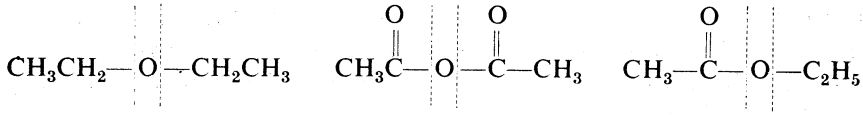
TABLA 16. PROPIEDADES FISICAS DE LOS CLORUROS DE ACILO, ANHIDRIDOS Y AMIDAS

Fórmula	Nombre trivial	Nombre U.I.Q.P.A.	P.eb. °C
CH_3COCl	Cloruro de acetilo	Cloruro de etanoílo	52
CH_3CH_2COCl	Cloruro de propionilo	Cloruro de propanoílo	80
$CH_3(CH_2)_2COCl$	Cloruro de *n*-butirilo	Cloruro de butanoílo	102
C_6H_5COCl	Cloruro de benzoílo	Cloruro de benzoílo	198
$(CH_3CO)_2O$	Anhídrido acético	Anhídrido etanoico	139.6
$(CH_3CH_2CO)_2O$	Anhídrido propiónico	Anhídrido propanoico	168
$[CH_3(CH_2)_2CO]_2O$	Anhídrido-*n*-butírico	Anhídrido butanoico	198.2
$(C_6H_5CO)_2O$	Anhídrido benzoico	Anhídrido benzoico	p.f. 42
$HCONH_2$	Formamida	Metanamida	p.eb. 193
CH_3CONH_2	Acetamida	Etanamida	p.f. 81
$CH_3CH_2CONH_2$	Propionamida	Propanamida	p.f. 73
$CH_3(CH_2)_2CONH_2$	*n*-Butiramida	Butanamida	p.f. 116
$C_6H_5CONH_2$	Benzamida	Benzamida	p.f. 130

2. Los anhídridos de ácido. Los anhídridos de ácido se forman teóricamente por la separación de una molécula de agua a partir de



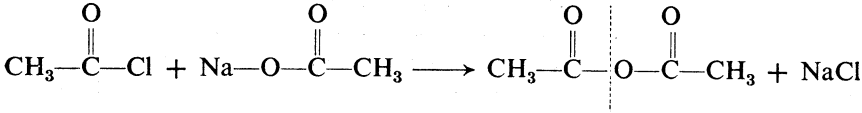
dos moléculas de ácidos. En la mayoría de los casos los dos radicales, *R* y *R'*, son idénticos y el anhídrido se clasifica como *simple*, en oposición a los anhídridos *mixtos*, en los que los dos grupos son diferentes. Los anhídridos de ácido también pueden considerarse como óxidos de diacilo y estructuralmente análogos a los ésteres y a los éteres.



Eter etílico (un óxido de dialquilo) | Anhídrido acético (un óxido de diacilo) | Acetato de etilo (un óxido de acilalqueno)

El anhídrido fórmico es desconocido, pues es inestable, y los intentos para prepararlo dan sólo sus productos de descomposición, agua y monóxido de carbono. El más importante de los anhídridos de los ácidos alifáticos es el anhídrido acético, que es un líquido incoloro que hierve a 139.6°, tiene un olor penetrante e irrita la piel.

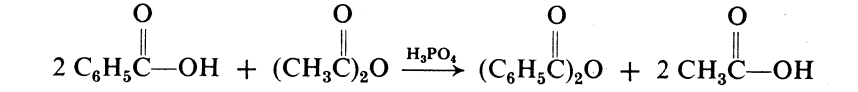
2.1 *Preparación de anhídridos de ácidos.* En los experimentos de laboratorio el anhídrido acético se prepara con frecuencia mediante la acción del cloruro de acetilo sobre el acetato de sodio anhidro (fundido).



Cloruro de acetilo | Acetato de sodio | Anhídrido acético (acetato de acetilo)

La reacción anterior es una adaptación del método de Williamson para la preparación de éteres, Pág. 167.

El anhídrido benzoico puede prepararse en forma similar calentando el cloruro de benzoílo con benzoato de sodio, o calentando el ácido benzoico con anhídrido acético en presencia de un poco de ácido fosfórico.

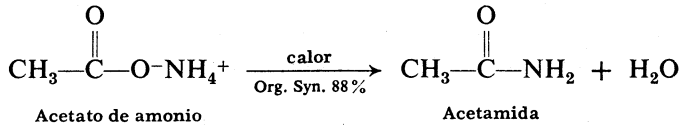


2.2 *Nomenclatura y propiedades físicas de los anhídridos de ácido.* Los nombres triviales y de la U.I.Q.P.A. de los anhídridos se derivan directamente de los correspondientes nombres de los ácidos y presentan pocas dificultades. Esto se ejemplifica en la Tabla 16. El anhídrido de ácido usado más extensamente es el anhídrido acético, ya que es particularmente valioso tanto en los procesos de laboratorio como en los industriales. El anhídrido butírico (p.eb. 198.2°) a veces se utiliza para la producción comercial de deter-

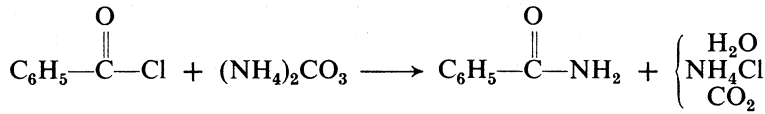
minados ésteres, tales como el butirato de celulosa. El anhídrido benzoico puede emplearse como un agente benzoilante para producir sustancias medicinales sintéticas, aunque para este propósito el cloruro de benzoílo se usa con más frecuencia.

3. Las amidas. Como se indicó en las fórmulas de la Pág. 233, pueden considerarse como derivadas de los ácidos carboxílicos, en los cuales la porción de oxhidrilo del grupo carboxilo de las moléculas ha sido sustituida por un grupo amino. Además del interés científico usual, las amidas son importantes por su relación con las proteínas. Aunque una molécula de proteína es tan grande que sus propiedades son muy complejas, sin embargo, la molécula consiste en gran parte en enlaces amídicos que unen sus constituyentes.

3.1 *Preparación de amidas.* La acetamida y la benzamida son dos amidas muy asequibles comercialmente. La primera de ellas se prepara calentando el acetato de amonio, y la última por la reacción del cloruro de benzoílo con carbonato de amonio. Cada uno de estos métodos puede adaptarse a la preparación de otras amidas.

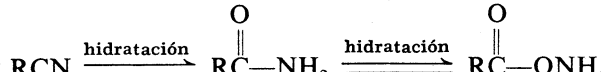


Acetato de amonio — Acetamida



Cloruro de benzoílo — Benzamida

Es interesante observar que una amida ocupa una posición intermedia entre un cianuro de alquilo (nitrilo) y la sal de amonio de un ácido. Aunque es posible preparar una amida a partir de cualquiera de estos compuestos, usualmente se prefieren los otros métodos de preparación ya citados.

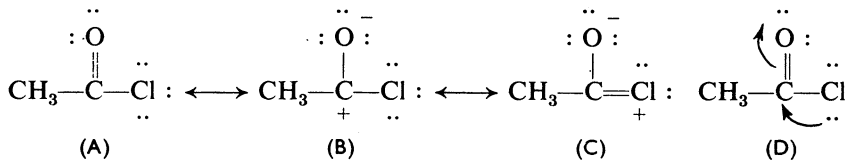


Nitrilo — Amida — Sal de amonio

3.2 *Propiedades físicas de las amidas.* La formamida, el primer miembro de la serie de las amidas de los ácidos grasos, funde a 2° y, consecuentemente, a temperatura ambiente es un líquido. Todas las otras amidas son sólidas. El enlace de hidrógeno en las amidas origina altos puntos de fusión y de ebullición en estos compuestos. Los miembros inferiores son solubles en el agua; por ejemplo, la acetamida se disuelve en el agua en cualquier proporción. La ace-

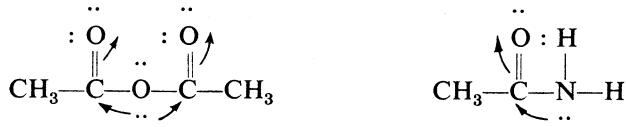
tamida y sus homólogos de bajo peso molecular son excelentes disolventes tanto de sustancias orgánicas como inorgánicas.

4. Fórmulas electrónicas. Si observamos con atención primero un cloruro de acilo, como el cloruro de acetilo, vemos que la molécula es un híbrido de resonancia que recibe contribuciones de tres estructuras principales, A, B y C, las cuales pueden representarse en una forma más general por la fórmula D.



El átomo de cloro es un donador de electrones tan pobre que la estructura C aporta muy pequeña contribución al estado verdadero de la molécula; de aquí que el grupo carbonilo polarizado, como en un aldehído o una cetona, sea la estructura dominante que determina las propiedades químicas de las moléculas. El átomo de carbono del grupo carbonilo es un centro muy ácido y reacciona vigorosamente con donadores de electrones (bases) como el agua y el amoníaco.

En los anhídridos de ácidos, de los cuales el anhídrido acético es un ejemplo típico así como muy común, el átomo de oxígeno central actúa como donador de electrones para cualquiera de los grupos carbonilo que tiene a ambos lados, con el resultado neto de



los átomos de carbono del carbonilo son centros ácidos, pero no tan intensamente como en el átomo de carbono del carbonilo de un cloruro de acilo. De aquí que, comparando con el cloruro de acetilo, cuyas reacciones son usualmente tan rápidas que llegan a ser violentas, el anhídrido acético es más moderado en su comportamiento químico.

En el caso de la acetamida, la fuerte acción donadora del átomo de nitrógeno (indicado en la fórmula anterior por una flecha gruesa) aporta una contribución tan grande a la estructura electrónica de la molécula, que el átomo de carbono del grupo carbonilo es mucho menos reactivo que un centro ácido y tiene una tendencia marcadamente reducida a combinarse con donadores externos de electrones; es decir, la interacción ácido-base dentro de la molécula inhibe esta reacción con otras moléculas.

PROPIEDADES QUIMICAS

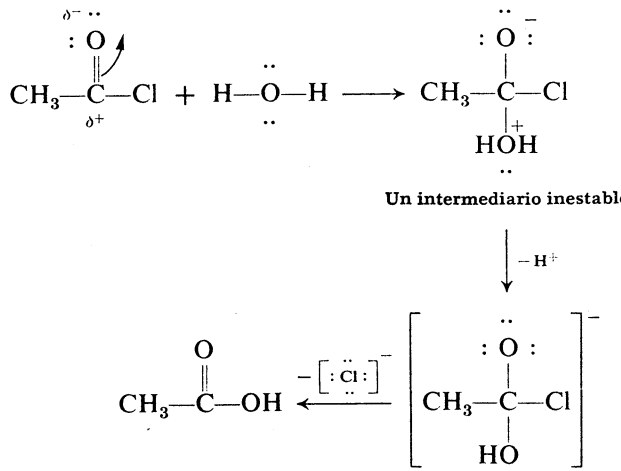
5. Reacciones químicas de los cloruros de acilo, anhídridos y amidas. En las reacciones de cada una de estas tres clases de compuestos un donador de electrones (centro básico) ataca al átomo de carbono del carbonilo (centro ácido); de aquí que todas estas reacciones sean de un tipo semejante y difieran principalmente en la velocidad. De acuerdo con las estructuras electrónicas discutidas en el §4, los cloruros de acilo reaccionan más rápidamente, las amidas más lentamente y los anhídridos de ácido a una velocidad intermedia.

5.1 *Hidrólisis* (a) CLORURO DE ACETILO. El cloruro de acetilo y el agua reaccionan con vigor explosivo. El mecanismo de la reacción es una consecuencia directa de las estructuras electrónicas del cloruro de acilo y puede tabularse en los siguientes pasos:

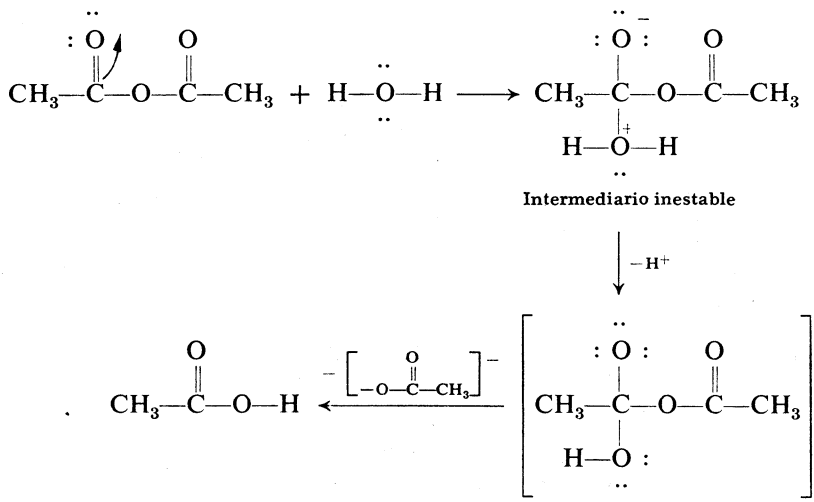
I. El átomo de oxígeno de una molécula de agua actúa como un donador de electrones hacia el átomo de carbono del carbonilo, el cual tiene una carga electrónica deficiente, atrayendo las moléculas lo suficientemente cerca para que haya una reacción y dando como primer producto un compuesto intermedio de adición que es inestable.

II. En el intermediario inestable el átomo de oxígeno, en virtud de haber actuado como un donador de electrones, tiene una carga positiva formal y tiende a repeler un protón.

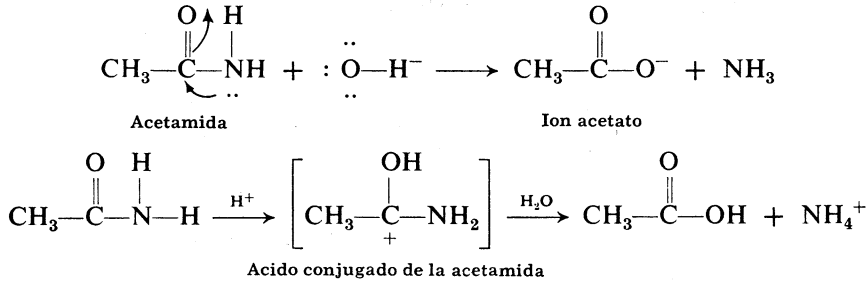
III. La pérdida del protón es acompañada por la pérdida de un ion cloruro para formar la molécula electrónicamente neutra del ácido acético. Por comodidad, el mecanismo puede describirse en la siguiente forma.



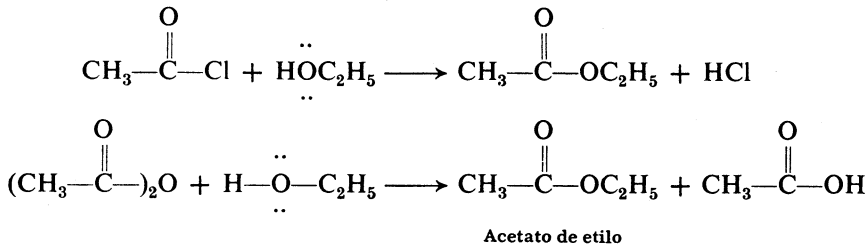
(b) ANHÍDRIDO ACÉTICO. El mecanismo de hidrólisis de un anhídrido es muy semejante al de un cloruro de acilo, aunque la velocidad de la reacción es más lenta por los efectos electrónicos discutidos en el §4.



(c) ACETAMIDA. La hidrólisis de la acetamida en solución acuosa es extremadamente lenta. Para acelerar la reacción es necesario efectuar el ataque sobre la amida mediante una base, como el ion oxhidrilo, el cual es un mejor donador de electrones que el agua, o incrementar la reactividad electrofílica de la amida por la formación de su ácido conjugado.



5.2 *Reacciones con alcoholes.* Los cloruros de acilo y los anhídridos de ácido reaccionan fácilmente con los alcoholes; a menudo los cloruros lo hacen a una velocidad excesivamente rápida. En cada caso el átomo de oxígeno actúa como un donador de electrones hacia el átomo de carbono del grupo carbonilo, formando un intermediario inestable (tal como el que se muestra en la reacción con

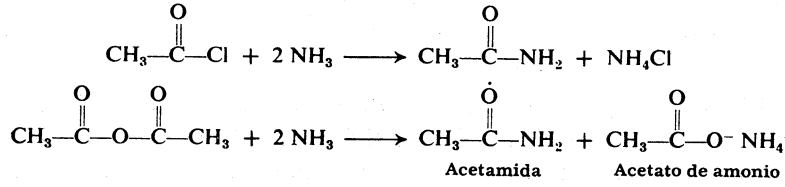


el agua, §5.1), del cual se pierden los iones de hidrógeno y cloruro. El producto resultante es un éster.

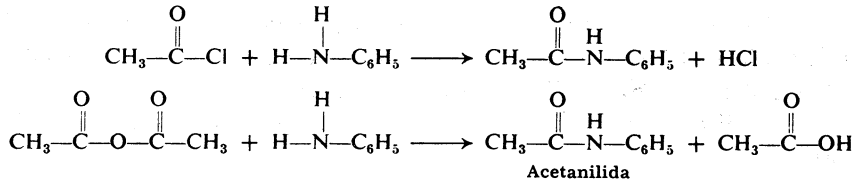
Previamente vimos que se puede obtener un éster directamente de la reacción de un ácido y un alcohol y conviene señalar aquí que las ventajas de usar un cloruro de acilo o un anhídrido, como se mencionó antes, estriban en la velocidad e irreversibilidad de la reacción junto con el hecho de que la esterificación directa de un ácido con un alcohol da en algunos casos un bajo rendimiento (véase la Pág. 250).

La reacción de una amida con un alcohol es lenta y no interesa en este estudio.

5.3 *Reacción con el amoníaco.* El amoníaco es una buena base (donador de electrones) y convierte los cloruros de acilo y los anhídridos en amidas. El mecanismo es simplemente una repetición del presentado en el §5.1. Por supuesto, la velocidad de la reacción es mucho mayor en el caso de los cloruros de acilo que con los anhídridos.

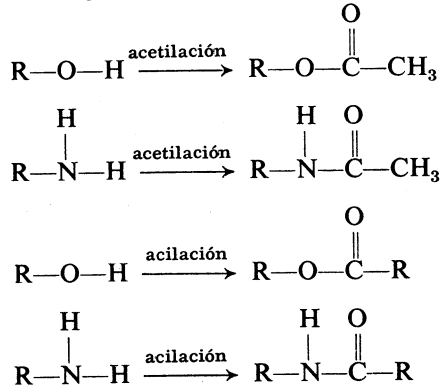


5.4 *Reacción con anilina.* Según el mecanismo discutido en el §5.1, los cloruros de acilo y los anhídridos reaccionan con la anilina formando anilidas.



6. Los cloruros de acilo y los anhídridos como agentes acilantes. En las reacciones mostradas en los §§5.1 a 5.4 se puede notar que

el efecto del cloruro de acilo o de un anhídrido sobre el otro reactivo es el de reemplazar un átomo de hidrógeno de un grupo oxhidrilo o amino por el grupo acetilo, CH_3CO, o, en general, por un grupo acilo, RCO. Los productos se consideran como derivados ace-



tilados o acilados del compuesto oxhidrilo o amino original. Muchos de estos derivados son útiles en medicina, en la enseñanza del laboratorio o en la investigación y en la fabricación de productos industriales.

La acilación de los compuestos aromáticos mediante la reacción de Friedel y Crafts fue presentada en la Pág. 181.

Las amidas no sirven como agentes acilantes.

7. Interrelación de los derivados de ácidos. Los ácidos, cloruros de acilo, anhídridos, amidas y ésteres se convierten tan fácilmente en uno o en otro de estos tipos de compuestos, que su interrelación puede mostrarse mediante un gráfico cíclico, algunas veces llamado la "rueda ácida". (Véase el Cuadro 7, Pág. 243.)

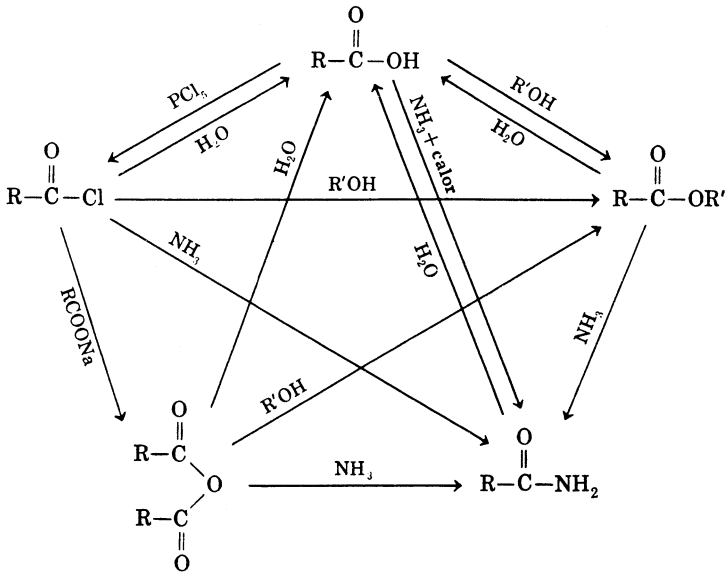
8. Identificación de los cloruros de acilo o anhídridos. Los cloruros de acilo y los anhídridos de los tipos RCOCl y $(RCO)_2O$ difieren sólo en el tamaño y la estructura del grupo (R). El peso molecular del cloruro de acilo o anhídrido, que automáticamente fija el peso del grupo (R), puede obtenerse (a) por hidrólisis del compuesto y titulación de la solución ácida, o (b) por preparación de la anilida y determinación del porciento de nitrógeno que contiene.

8.1 *Titulación.* Cuando una mol gramo de un cloruro de acilo o anhídrido se hidroliza, se formarán dos moles de ácido (R—COOH + HCl o 2 R—COOH). Por tanto, se requerirán dos moles de hidróxido de sodio (2 000 ml de solución normal) para neutralizar los ácidos.

$$\frac{\text{Peso mol de sustancia}}{\text{peso de la muestra}} = \frac{\text{2 000 ml de base normal}}{\text{vol. de base normal requerido}}$$

8.2 *Formación de la anilida.* Los cloruros de acilo y los anhídridos fácilmente forman anilidas, $RCONHC_6H_5$, las cuales poseen puntos de fusión definidos y pueden identificarse por la prueba del punto de fusión mixto. Esta prueba se basa en el principio de que

CUADRO 7

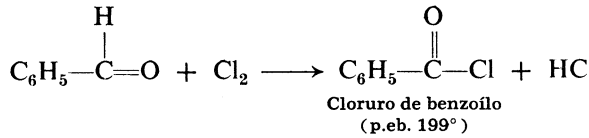


la adición de una impureza soluble a un compuesto, usualmente deprime su punto de fusión. Por lo que, si dos compuestos orgánicos, A y B, tienen individualmente los mismos puntos de fusión y si el punto de fusión permanece inalterado cuando se mezclan las dos sustancias, entonces al mezclarlas no se ha introducido ninguna impureza de ellas y las dos sustancias son idénticas. Esta prueba se puede realizar rápidamente y es muy importante para comprobar la identidad de los compuestos orgánicos.

Además, la anilida puede usarse para determinar el peso molecular de un cloruro de acilo, RCOCl, mediante la determinación del porcentaje de nitrógeno en la anilida, $RCONHC_6H_5$. Puesto que sólo un átomo de nitrógeno está presente en una anilida de este tipo, el porcentaje de nitrógeno proporciona una base para calcular el peso molecular de la anilida.

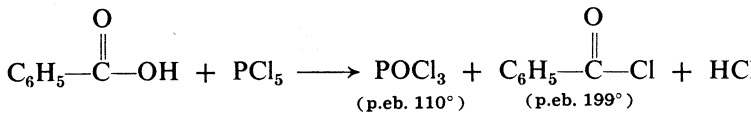
9. Cloruro de benzoílo. La discusión anterior trató principalmente de los cloruros, anhídridos y amidas de los ácidos alifáticos. Aunque se conocen derivados comparables de los ácidos aromáticos y a menudo son muy importantes, las limitaciones de un curso breve

de química orgánica restringe nuestro estudio al miembro más importante del grupo, el cloruro de benzoílo. Este compuesto es un agente benzoilante muy conveniente y tiene la misma posición en la serie aromática que la ocupada por el cloruro de acetilo entre los compuestos alifáticos. Se prepara industrialmente clorando el benzaldehído a reflujo en ausencia de portador de halógenos.



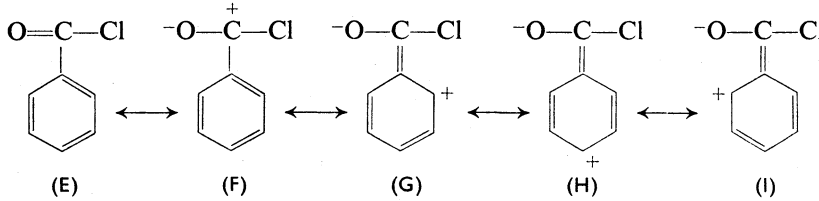
Cloruro de benzoílo (p.eb. 199°)

En el laboratorio, el método más conveniente para prepararlo consiste en agitar el ácido benzoico con pentacloruro de fósforo.



Los derivados benzoilados de muchos compuestos con grupos amino y oxhidrilados líquidos son sólidos, de aquí que el cloruro de benzoílo sea un reactivo útil para convertir dichos líquidos en sólidos, los cuales pueden identificarse por su punto de fusión.

Las siguientes fórmulas electrónicas muestran que los efectos de la resonancia en el grupo carbonilo están entrelazados con los de la resonancia del anillo de benceno. El átomo de carbono del grupo



(E) (F) (G) (H) (I)

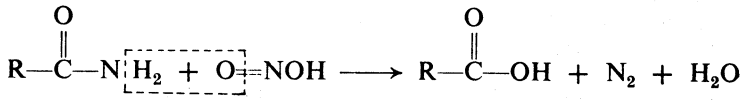
carbonilo está ligeramente desprovisto de carga electrónica, debido a la contribución de la estructura F, pero este efecto disminuye por la contribución de las otras estructuras que, a la velocidad a la cual entra el cloruro de benzoílo en la mayoría de sus reacciones, se puede comparar más con la del anhídrido acético que con la del cloruro de acetilo. La sustitución en el anillo del cloruro de benzoílo se efectúa principalmente en la posición *meta* (véase la Pág. 106).

10. Propiedades químicas de las amidas. Las amidas, a diferencia de los cloruros de acilo y anhídridos, no son útiles como agentes acilantes. Su importancia, particularmente para los estudiantes de medicina y biología, se debe a que numerosos enlaces amido se encuentran en las moléculas de las proteínas. Además de la discusión

que sobre sus propiedades se expuso en las secciones anteriores de este capítulo, conviene enfatizar (1) la carencia de basicidad del grupo amina de las amidas y (2) la reacción de una amida con el ácido nitroso.

10.1 *Carencia de basicidad.* Los pares de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno de una molécula de amoníaco imparten basicidad a la molécula y le permite formar un enlace covalente con un protón. La fórmula electrónica de la acetamida, como se escribió en la Pág. 238, muestra un par de electrones no compartidos sobre el átomo de nitrógeno y debería esperarse que poseyera reacciones básicas. Sin embargo, esta carga electrónica, como queda indicado por la flecha gruesa, se disipa tan extensamente por la resonancia, que las amidas casi no son básicas.

10.2 *Acción con el ácido nitroso.* El ácido nitroso sustituye al grupo amino de una amida no sustituida por un grupo oxhidrilo con liberación de nitrógeno. El nitrógeno desprendido puede recogerse, y su volumen sirve para medir la cantidad de amida presente en una determinada solución. La reacción tiene, por lo tanto, importancia en el análisis químico.



El ácido nitroso no es estable, y la reacción anterior se efectúa disolviendo la amida en una solución de ácido diluido y añadiendo una solución de nitrito de sodio.

10.3 *Otros usos de las amidas.* Algunas veces la amida de un ácido que no lleva ningún sustituyente alquilo sobre el átomo de nitrógeno sirve como una materia prima apropiada para la preparación de un cianuro de alquilo o arilo (un nitrilo de ácido).

El uso de las amidas para preparar aminas mediante el método del hipobromito de Hofmann se explica en la Pág. 310.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba las fórmulas del cloruro de acilo, anhídrido de ácido y amida del ácido butírico; del ácido isobutírico; del ácido benzoico.
2. Escriba las ecuaciones que representan la transformación del ácido propiónico en su cloruro de acilo, anhídrido y amida.
3. ¿Cómo explica el hecho de que la acetamida tenga una acción acilante muy débil mientras el cloruro de acetilo es un vigoroso agente acetilante?

4. ¿Cuál de los cloruros de acilo del tipo RCOCl forma una anilida que contiene 10.38% de nitrógeno?

5. Si un gramo de cloruro de butirilo se hidroliza cuantitativamente en agua, ¿qué volumen de una solución álcali 0.500N se requerirá para neutralizar la solución?

6. Si un gramo de anhídrido propiónico se hidroliza cuantitativamente en agua, ¿qué volumen de una solución de un álcali 0.500N se requerirá para neutralizar la solución?

7. Cinco mililitros de una solución de acetamida, al reaccionar con ácido nitroso, dieron 63.2 ml de nitrógeno medido sobre agua a 20°C y a una presión barométrica de 740 mm. La presión de vapor del agua a 20° es 17.4 mm. Calcule la concentración de la acetamida en la solución, expresada como gramos de acetamida por litro de solución.

8. Un gramo de propionamida pura se hidrolizó con una solución diluida de hidróxido de sodio, y el amoníaco liberado se destiló cuantitativamente recogiéndose sobre ácido 0.500N. ¿Qué volumen de la solución del ácido se neutralizó?

9. ¿Qué propiedades diferencian un cloruro de acilo de un cloruro de alquilo?

10 En tubos de ensayo separados se añadió un poco de cloruro de acetilo a hexano, alcohol etílico, alcohol *n*-amílico y éter etílico. ¿Con qué sustancias habrá reacción?

11. ¿Cuál es el nombre y fórmula del producto principal de la reacción entre los siguientes pares de reactivos:

    (*a*) cloruro de acetilo y anilina
    (*b*) anhídrido acético y anilina
    (*c*) cloruro de *n*-butirilo y anilina
    (*d*) cloruro de benzoílo y anilina
    (*e*) anhídrido acético y alcohol etílico
    (*f*) cloruro de acetilo y alcohol *n*-butílico
    (*g*) cloruro de benzoílo y alcohol metílico
    (*h*) cloruro de benzoílo y etilenglicol
    (*i*) anhídrido benzoico y amoníaco?

12. Escriba la fórmula estructural para los siguientes derivados de los ácidos dibásicos:

    (*a*) ftalimida
    (*b*) anhídrido ftálico
    (*c*) anhídrido succínico
    (*d*) succinimida.

Ludwig Claisen[1]

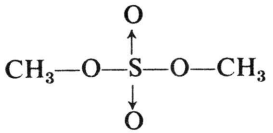
◆◆◆ 11

Derivados de Acidos II:

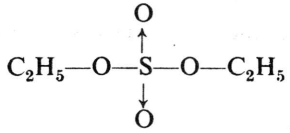
Esteres y Compuestos Relacionados

Los ésteres son sustancias producidas por la reacción de los alcoholes con los ácidos. Los ácidos usados para la formación de ésteres pueden ser orgánicos o inorgánicos y, de acuerdo con ello, los ésteres se dividen también en orgánicos e inorgánicos. Los haluros de alquilo pueden considerarse como ésteres, porque se obtienen a partir de alcoholes y ácidos halogenhídricos; sin embargo, conviene más clasificar dichos compuestos como una familia separada, como se hizo en el Cap. 5.

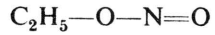
1. Esteres derivados de ácidos inorgánicos. Algunos de los ésteres inorgánicos más conocidos y útiles incluyen el sulfato de metilo, el sulfato de etilo, el nitrito de etilo y nitrito de isoamilo.



Sulfato de metilo

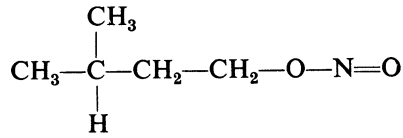


Sulfato de etilo



Nitrito de etilo

[1] Ludwig Claisen (1851-1930) fue profesor de química en la Universidad de Bonn. Descubrió una reacción de condensación de ésteres y de transposición de ciertos éteres fenílicos, las que ahora se conocen como "condensación de Claisen" y "transposición de Claisen" respectivamente.



Nitrito de isoamilo

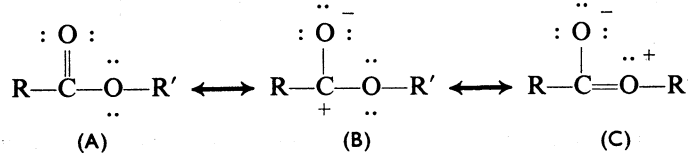
El sulfato de metilo y el sulfato de etilo son, respectivamente, buenos agentes metilante y etilante. Por ejemplo, tanto el anisol como el fenetol (Pág. 165) se obtienen tratando el fenóxido de sodio con estos reactivos. Los ésteres se preparan por esterificación directa de los respectivos alcoholes con el ácido sulfúrico.

El nitrito de etilo, un gas a temperatura ambiente, se genera goteando ácido sulfúrico dentro de una solución acuosa de nitrito de sodio y alcohol etílico. A la solución al 4% de nitrito de etilo en alcohol etílico se le conoce como "espíritus dulces del nitro" y se emplea en medicina como diurético. El nitrito de isoamilo se utiliza medicinalmente como un antiespasmódico en la angina de pecho y como tónico en los desfallecimientos cardiacos.

2. Esteres derivados de los ácidos orgánicos. Los ésteres orgánicos se hallan muy distribuidos en la naturaleza y se encuentran tanto en los productos vegetales como animales. Muchos de los ésteres del tipo RCOOR′ tienen olores agradables y contribuyen a dar la fragancia característica a las frutas, flores y diversos aceites esenciales. Las ceras, de las que la cera de abejas es un ejemplo bien conocido, son ésteres de peso molecular elevado. Las grasas son ésteres derivados del alcohol trioxhidrílico glicerina y se estudiarán posteriormente en este capítulo.

2.1 *Estructura.* La reacción de un ácido con un alcohol o fenol con eliminación de agua produce un éster de fórmula general

R—C—O—R′. El grupo R, que puede ser alifático o aromático, se origina en el ácido, y el grupo R′ proviene del alcohol o fenol. Como en el caso de los cloruros de acilo, anhídridos de ácido o amidas (Cap. 10), el grupo éster se describe mejor como un híbrido en resonancia al que contribuyen principalmente tres estructuras.



(A) (B) (C)

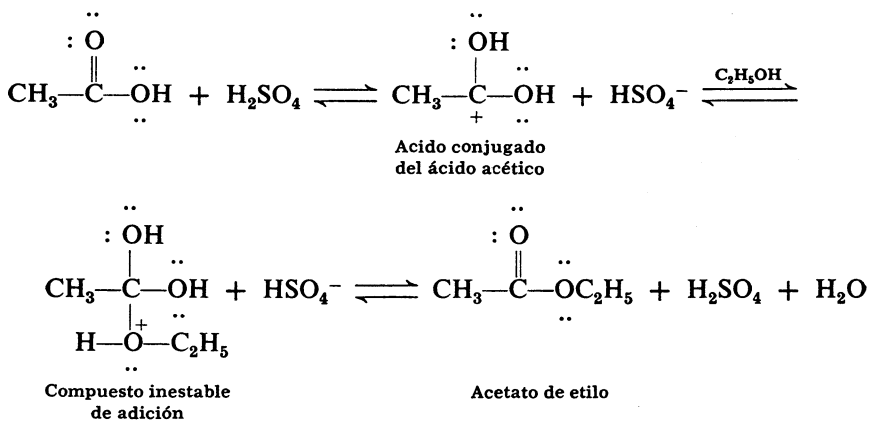
Debido a la contribución de la estructura B, el grupo éster tiene primariamente un carácter electrofílico, pero la reactividad del átomo

de carbono del carbonilo no es tan grande como la que se encuentra en los aldehídos o cetonas, debido a la contribución de la estructura C; el grupo alcoxilo (OR') es un poderoso donador de electrones y, en consecuencia, disminuye la carga positiva neta del átomo de carbono del carbonilo. La reactividad electrofílica del grupo éster es menor que la del grupo cloruro de acilo o anhídrido, aunque algo mayor que la del grupo amido.

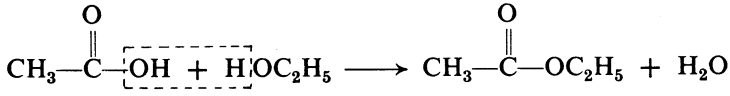
2.2 *Nomenclatura.* La nomenclatura de los ésteres está relacionada directamente con la de los ácidos carboxílicos, alcoholes y fenoles de los que derivan, y queda ilustrada por los ejemplos citados en la Tabla 17.

3. Preparación de ésteres orgánicos. Los ésteres se preparan esencialmente por la acción de ácidos sobre alcoholes o, en presencia de un reactivo de condensación, con fenoles. Sin embargo, este usual método de trabajo puede modificarse, tratando un cloruro de acilo o anhídrico con un alcohol o fenol.

3.1 *Reacción catalizada por ácidos entre un ácido y un alcohol (esterificación de Fischer).* Se considera que la reacción de un ácido con un alcohol, catalizada por un ácido mineral, involucra la formación inicial de un producto inestable entre el alcohol y el ácido conjugado del ácido carboxílico. El éster se forma al perderse una molécula de agua y un protón de este producto de adición. Al aceptar un protón del ácido mineral que actúa como catalizador, usualmente el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, el grupo carbonilo originalmente presente en el ácido carboxílico se convierte en un centro electrofílico más reactivo, y el alcohol, funcionando como una base de Lewis, está disponible para adicionarse al átomo de carbono del carbonilo y formar el producto intermedio de adición. En seguida se muestra el mecanismo de la esterificación catalizado por ácido del ácido acético con el alcohol etílico:



La reacción puede escribirse en la siguiente forma simplificada:



En los últimos años la disponibilidad de isótopos ha hecho posible un método para probar el mecanismo de la reacción mediante la incorporación de oxígeno de peso atómico 18 al grupo oxhidrilo del alcohol. Al concluir la reacción de esterificación, el oxígeno "marcado" de peso atómico 18 se encontró en el éster, no en el agua. Debe notarse también que el compuesto de adición, mostrado en la ecuación electrónica, indica que se perderá un protón de la porción alcohólica de este compuesto y un grupo oxhidrilo de la porción ácida.

El proceso de esterificación de Fischer es útil con los alcoholes primarios y secundarios, pero ordinariamente no es aplicable a los alcoholes terciarios, debido a la facilidad con la que la mayoría de los alcoholes terciarios se convierten en alquenos por la acción de ácidos minerales. Por ejemplo, el alcohol butílico terciario, aunque parcialmente esterificado por el método de Fischer, se deshidrata principalmente hasta isobutileno.

3.2 *Reversibilidad de la esterificación de Fischer.* La reacción entre un ácido y un alcohol es reversible, y este tipo de reacción figura entre las usadas en la ley de acción de masas (Guldberg y Waage, 1879). Esta ley establece que *cuando en una reacción reversible a temperatura constante se alcanza el equilibrio, el producto de la concentración de las sustancias formadas, dividido entre el producto de la concentración de las sustancias reactantes, cada concentración elevada a un exponente que es el coeficiente de la sustancia en la ecuación química, es una constante.* La ley puede aplicarse a la formación del acetato de etilo de la siguiente manera:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$$\frac{C_{\text{éster}} \times C_{\text{agua}}}{C_{\text{ácido}} \times C_{\text{alcohol}}} = k$$

Si empezamos con un mol de ácido acético y un mol de alcohol, o iguales concentraciones de acetato de etilo y agua, en el curso del tiempo el sistema alcanza una condición de equilibrio en la que queda tanto un tercio de mol de ácido acético como un tercio de mol alcohol con dos tercios de mol de acetato de etilo y dos tercios de mol de agua. El valor de la constante de equilibrio, k, puede calcularse con estos datos.

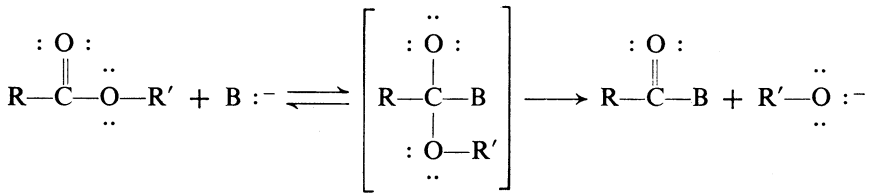
$$k = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4$$

3.3 *Esteres a partir de ácidos y fenoles.* Debido a la interacción de la resonancia entre el grupo oxhidrilo y el anillo aromático (Pág. 144), los fenoles no son lo suficientemente básicos para reaccionar con los ácidos carboxílicos en las condiciones del método de esterificación de Fischer. Sin embargo, mediante la adición de un agente de condensación reactivo, tal como el oxicloruro de fósforo, a la mezcla de fenol y ácido carboxílico, es posible en muchos casos lograr la formación de un éster. Por ejemplo, el salicilato de fenilo, salol, se obtiene calentando el ácido salicílico con el fenol en presencia de oxicloruro de fósforo. El salol es un polvo blanco, cristalino, ligeramente soluble en el agua, que se usa en medicina como un antiséptico intestinal. Pasa a través del estómago sin alterarse, siendo lentamente hidrolizado en el interior del ducto intestinal. Algunas veces se le utiliza para recubrir píldoras que se desea atraviesen el estómago antes de disolverse.

3.4 *Esteres a partir de los cloruros de acilo y anhídridos.* La producción de ésteres a partir de cloruros de acilo y de anhídridos de ácido se explicó en la Pág. 240. Se recomienda revisar estos procesos.

4. Propiedades físicas de los ésteres. Muchas de las propiedades físicas de los ésteres pueden explicarse en función de que no forman asociaciones moleculares. Los ésteres simples (RCOOR′) no contienen grupo oxhidrilo, y el enlace de hidrógeno, tal como existe en los alcoholes y en los ácidos carboxílicos, no puede existir en los ésteres. Consecuentemente, los puntos de ebullición de los ésteres son mucho menores que los de los ácidos o alcoholes de aproximadamente igual peso molecular. Por ejemplo, el ácido acético, el alcohol *n*-propílico y el formiato de metilo tienen peso molecular de 60, pero el punto de ebullición del éster (31.8°) es mucho menor que el del ácido (118.1°) o el del alcohol (97.8°).

5. Reacciones de los ésteres. Como se mencionó en la Pág. 248, el grupo éster es de naturaleza débilmente electrofílica. Muchas de las reacciones de los ésteres muestran un patrón semejante, en el que una base, B :⁻, se adiciona al átomo de carbono del carbonilo formando un compuesto de adición inestable, el que entonces pierde un ion alcóxido para dar un diferente derivado de ácido carboxílico.



Como con los aldehídos y las cetonas (Pág. 185), el efecto inductivo del grupo carbonilo hace que el átomo de carbono-α de un éster tenga una carga ligeramente positiva, y esto, a su vez, hace que los átomos de hidrógeno-α, si es que hay alguno, se vuelvan ligeramente ácidos. Dicho con más precisión, una base fuerte puede separar un átomo de hidrógeno-α proporcionando el anión de un éster estabilizado por resonancia.

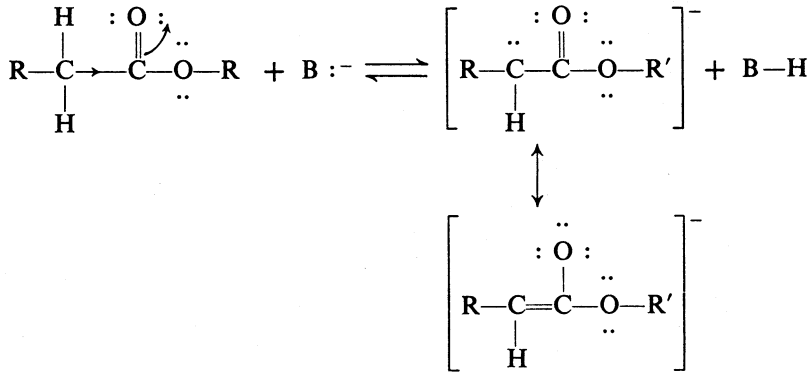


TABLA 17. PROPIEDADES FISICAS DE ALGUNOS ESTERES

Ester	Fórmula	P.EB. °C	Densidad
Formiato de metilo	$HCOOCH_3$	31.8	0.975
Formiato de etilo	$HCOOC_2H_5$	54.3	0.906
Formiato de *n*-propilo	$HCOOC_3H_7$	81.3	0.901
Formiato de *n*-butilo	$HCOOC_4H_9$	106.8	0.911
Acetato de metilo	CH_3COOCH_3	57.1	0.933
Acetato de etilo	$CH_3COOC_2H_5$	77.1	0.899
Acetato de *n*-propilo	$CH_3COOCH_2CH_2CH_3$	101.6	0.887
Acetato de isopropilo	$CH_3COOCH(CH_3)_2$	89.	0.877
Acetato de *n*-butilo	$CH_3COOC_4H_9$	126.5	0.882
Acetato de *sec*-butilo	$CH_3COOCH(CH_3)C_2H_5$	112.2	0.870
Acetato de *ter*-butilo	$CH_3COOC(CH_3)_3$	96.	0.896
Acetato de isobutilo	$CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$	118.3	0.871
Acetato de *n*-amilo	$CH_3COOC_5H_{11}$	147.6	0.879
Benzoato de metilo	$C_6H_5COOCH_3$	199.	1.094
Benzoato de etilo	$C_6H_5COOC_2H_5$	212.	1.050
Salicilato de metilo	$C_6H_4(OH)COOCH_3(o)$	222.	1.184
Salicilato de etilo	$C_6H_4(OH)COOC_2H_5(o)$	233.	1.131
Antranilato de metilo	$C_6H_4(NH_2)COOCH_3(o)$	135.[15]	1.168

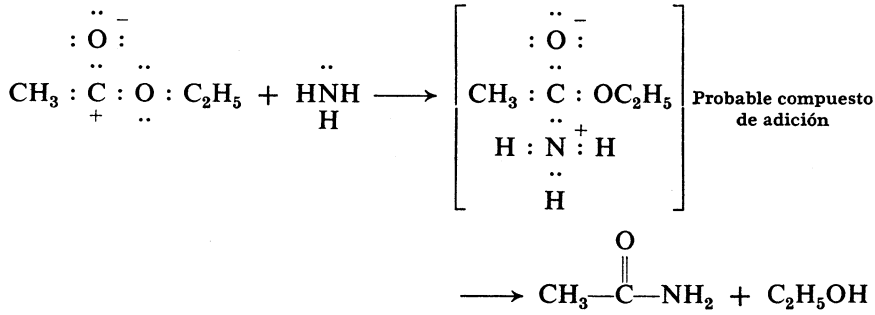
Ciertas reacciones de condensación de los ésteres se comprenden fácilmente basándose en este concepto.

5.1 *Hidrólisis.* La hidrólisis de un éster produce un ácido y un alcohol. En este caso la base atacante (ver mecanismo en el §5) es una molécula de agua.

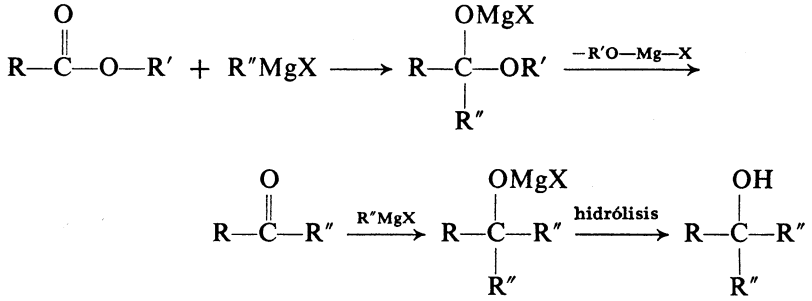
$$R—CO—OR' + HOH \longrightarrow R—CO—OH + R'OH$$

Los ácidos catalizan tanto la hidrólisis como la esterificación. De aquí que los álcalis que favorecen sólo la hidrólisis son los más útiles para el presente propósito. Las soluciones alcalinas neutralizan los ácidos y así evitan la inversión de la acción hidrolítica.

5.2 *Amoniolisis.* Los ésteres reaccionan lentamente con el amoníaco formando amidas y alcoholes. Un método de laboratorio usado para preparar acetamida consiste en dejar reaccionar, a temperatura ambiente, una mezcla de acetato de etilo e hidróxido de amonio concentrado, durante 2 o 3 días.



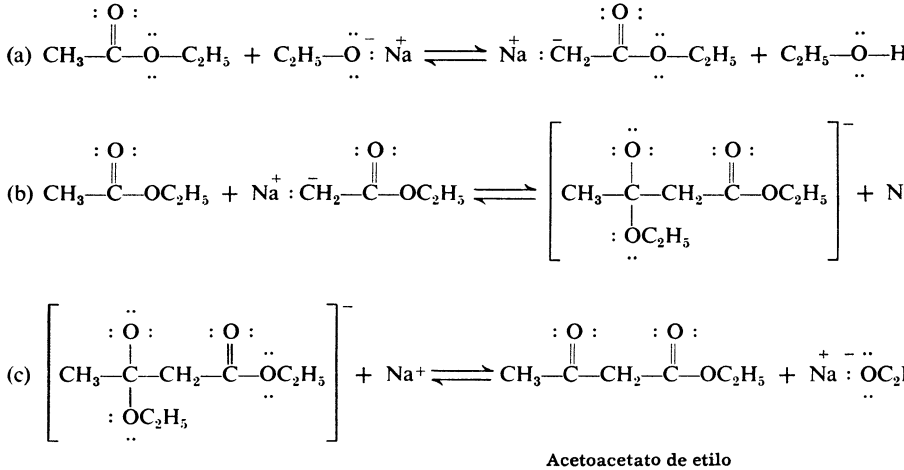
5.3 *Reactivos Grignard.* Los alcoholes terciarios que cuando menos tienen dos grupos iguales unidos al átomo de carbono del carbinol se obtienen tratando un éster con un reactivo Grignard. Los dos grupos iguales derivan del reactivo Grignard, lo que se demuestra claramente en la siguiente secuencia de reacciones:



Debido a que la descomposición espontánea del compuesto de adición formado inicialmente produce una cetona más Mg(OR')X y la

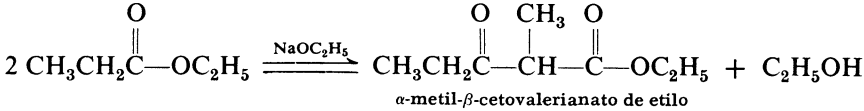
subsecuente adición del reactivo Grignard a la cetona son reacciones mucho más rápidas que la adición inicial del compuesto organometálico al éster, no es posible preparar cetona mediante esta reacción.

5.4 *Condensación de Claisen.* El acetoacetato de etilo se prepara tratando el acetato de etilo con etóxido de sodio. El mecanismo de la reacción tiene mucho en común con la condensación aldólica. La reacción puede considerarse como un proceso de tres pasos:



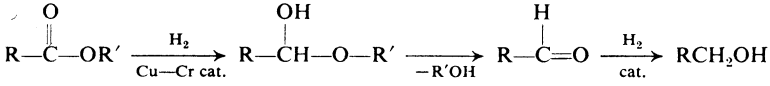
Acetoacetato de etilo

Otros ésteres, aquellos que tienen cuando menos dos átomos de hidrógeno-α, experimentan reacciones de condensación análogas. Por ejemplo, el propionato de etilo da el α-metil-β-cetovalerianato de etilo cuando se trata con etóxido de sodio. Conviene enfatizar que, en el producto final, el carbono-α de una de las unidades de éster se une al carbono del carbonilo de una segunda molécula de éster.

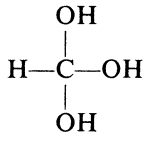


α-metil-β-cetovalerianato de etilo

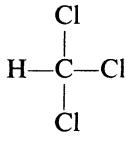
5.5 *Reducción.* Un éster puede reducirse a una mezcla de dos alcoholes por hidrogenolisis sobre un catalizador de cobre-cromo a una presión y temperatura elevadas (método de Adkins), por ebullición con un alcohol y sodio metálico (método de Bouveault-Blanc), o por tratamiento con hidruro de litio de aluminio. Se considera que primero se forma un hemiacetal (Pág. 191), entonces éste se disocia formando un alcohol y un aldehído y este último experimenta una reducción adicional hasta alcohol.



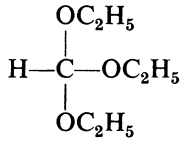
6. Los orto-ésteres. El término "orto" se usa aquí para designar un derivado de la forma del ácido carboxílico que posee el mayor número posible de grupos oxhidrilo. Las siguientes fórmulas ilustran la relación de los orto-ésteres con otros compuestos que nos son ya familiares:



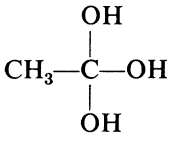
Acido ortofórmico (inestable)



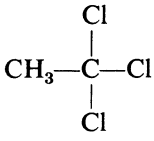
Cloroformo (cloruro de ortoformilo) (estable)



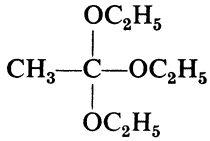
Ortoformiato de etilo (estable)



Acido ortoacético (inestable)



Metil cloroformo (cloruro de ortoacetilo) (estable)



Ortoacetato de etilo (estable)

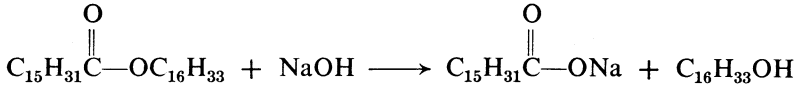
El ortoformiato de etilo se prepara rápidamente tratando el cloroformo con etóxido de sodio. Es una sustancia útil en varios tipos de síntesis.

$$CHCl_3 + 3\ NaOC_2H_5 \longrightarrow CH(OC_2H_5)_3 + 3\ NaCl$$

7. Ceras. Las ceras son ésteres de la fórmula general RCOOR' que hemos estado estudiando, pero ambos radicales son de cadena larga. La hidrólisis de una cera da un ácido y un alcohol, cada uno de los cuales contiene, por lo general, de dieciséis hasta treinta átomos de carbono. En algunos casos son aún más. Los ácidos y los alcoholes que con más frecuencia aparecen en las ceras son los siguientes:

Acido *n*-palmítico $C_{15}H_{31}COOH$	Alcohol *n*-cetílico $C_{16}H_{33}OH$
Acido *n*-cerótico $C_{25}H_{51}COOH$	Alcohol *n*-cerílico $C_{26}H_{53}OH$
Acido *n*-melísico $C_{30}H_{61}COOH$	Alcohol *n*-miricílico $C_{31}H_{63}OH$

Además de estos alcoholes de cadena abierta, se han encontrado también en las ceras los del tipo de los esteroles (Cap. 20). Las sales de los ácidos grasos superiores son jabones; por consiguiente, la hidrólisis de una cera en una solución alcalina produce un jabón y un alcohol de alto peso molecular.



Palmitato de cetilo (una cera) — Palmitato de sodio (un jabón) — Alcohol cetílico

La cera de abeja se compone principalmente del miristato de cerilo, $C_{13}H_{27}COOC_{31}H_{63}$. La cera de esperma de ballena es casi puro palmitato de cetilo, $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$.

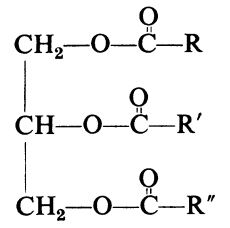
La lanolina, una capa grasosa de la lana de las ovejas es, en su mayor parte de una naturaleza similar a la cera, ya que se compone principalmente de ésteres de alcoholes de alto peso molecular, tales como el colesterol (Cap. 20), y ácidos grasos que van del ácido valeriánico al palmítico. La lanolina forma emulsiones con el agua y los aceites, los cuales se separan muy lentamente en sus componentes, y se usa para preparar ungüentos farmacéuticos, aprovechando su acción emulsionante.

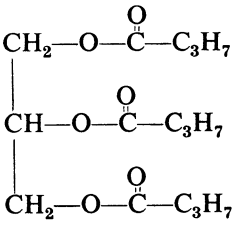
GRASAS Y ACEITES

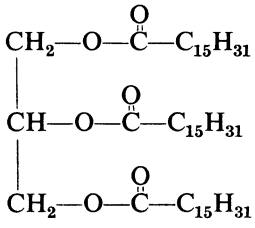
En el estudio de los ésteres hemos visto que un éster se prepara a partir de un ácido y un alcohol. Hay una considerable libertad de elección en la síntesis de un éster, pues casi todos los ácidos y alcoholes pueden seleccionarse. Sin embargo, al preparar una grasa, sólo hay una opción, la de elegir el ácido, pues el alcohol utilizado para producir una grasa siempre tiene que ser el alcohol trioxhidrílico, la glicerina. Por consiguiente, las grasas son ésteres de la glicerina y se les conoce también como "glicéridos". Los ácidos esterificados con la glicerina en las grasas naturales pueden contener en su molécula de 4 a 26 átomos de carbono y pueden ser saturados o no-saturados. Conviene notar que el número de átomos de carbono de la porción ácida de una molécula de una grasa natural, es par.

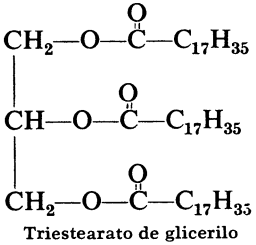
Las grasas saturadas de alto peso molecular son sólidos a temperatura ambiente; las de bajo peso molecular (como el tributirato de glicerilo) o las grasas no saturadas (por ejemplo, el trioleato de glicerilo) son líquidos. Aunque las grasas líquidas de origen animal o vegetal se conocen como *aceites,* no deben confundirse con los aceites minerales, los cuales son hidrocarburos.

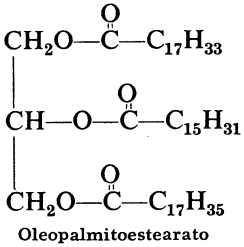
8. Fórmula y nomenclatura de las grasas. A partir de la fórmula general de una grasa, como se muestra a continuación, se puede ver que las grasas difieren entre sí en el tamaño y naturaleza del grupo R. Los tres radicales de ácidos pueden ser iguales o diferentes; por lo que hay grasas simples y mixtas, como se ilustra con los siguientes ejemplos:

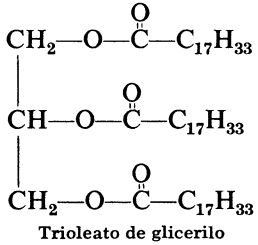

Fórmula general de una grasa


Tributirato de glicerilo (Tributirina)


Tripalmitato de glicerilo (Tripalmitina)

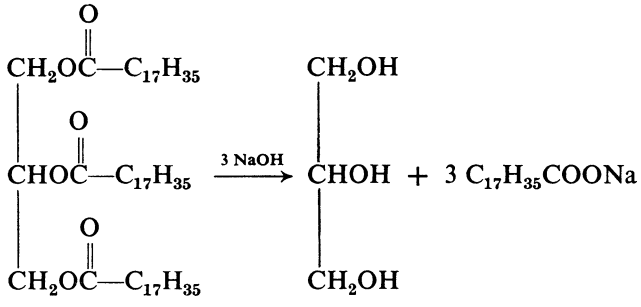

Triestearato de glicerilo (Triestearina)


Oleopalmitoestearato de glicerilo


Trioleato de glicerilo (Trioleína)

9. Propiedades químicas de las grasas. Las propiedades químicas más importantes de las grasas son: (1) la hidrólisis alcalina (saponificación), (2) la saturación de cualquier enlace olefínico que puede estar presente y (3) la reducción a glicerina y alcoholes de alto peso molecular.

9.1 *Hidrólisis.* Las grasas, como cualquier otro éster, pueden hidrolizarse, y el proceso se efectúa en gran escala para la fabricación de jabón. Debido a esta asociación de una reacción de hidrólisis con la producción de jabón, se han hecho sinónimos los términos "hidrólisis alcalina" y "saponificación".



Triestearato de glicerilo — Glicerol — Estearato de sodio (un jabón)

Por ejemplo, cuando el triestearato de glicerilo se hierve con una solución de hidróxido sodio, se obtiene estearato de sodio (un jabón) y glicerina. Como las grasas naturales son de composición mixta, el jabón producido es una mezcla de sales de los ácidos grasos superiores que contiene desde 8 o 10 hasta 24 o 26 átomos de

carbono. Al escribir las fórmulas químicas para representar el jabón, generalmente se usan las fórmulas del palmitato de sodio, estearato de sodio y oleato de sodio, porque estas sales son representantes típicas del grupo y actualmente están presentes en una proporción considerable en la mayoría de las muestras de jabón.

EL NÚMERO O ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN. El número o índice de saponificación de una grasa es el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para la saponificación de un gramo de la grasa. Para cualquier glicérido puro este número se calcula fácilmente.

$$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3\,KOH \longrightarrow 3\,C_{17}H_{35}COOK + C_3H_5(OH)_3$$

Triestearato de glicerilo $3 \times 56.1 = 168.3$
Peso mol = 890

Una mol (890 g) de triestearato de glicerilo, por ejemplo, requiere 168.3 g de hidróxido de potasio para una saponificación completa. De aquí que 1 g de la grasa requiera $168.3 \times 1{,}000/890 = 189$ mg de hidróxido de potasio. El número de saponificación del triestearato de glicerilo, por lo tanto, es 189.

9.2 *Hidrogenación.* Los glicéridos de los ácidos saturados superiores son sólidos, mientras que las correspondientes grasas no-saturadas son líquidas. Esto hace posible, por lo tanto, transformar los aceites, por ejemplo el aceite de la semilla de algodón, que contiene grasas no-saturadas, en sólidos por saturación de los radicales ácidos de la grasa con hidrógeno.

$$C_3H_5\left[O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_7{-}\overset{\overset{H}{|}}{C}{=}\overset{\overset{H}{|}}{C}{-}(CH_2)_7{-}CH_3\right]_3 \xrightarrow[Ni]{3\,H_2} C_3H_5\left[O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_{16}{-}CH_3\right]_3$$

Trioleína — Triestearina

Las grasas completamente saturadas, tales como la triestearina pura, son demasiado duras para usarse como una manteca apropiada para cocinar; de aquí que la hidrogenación de las grasas no-saturadas como el aceite de la semilla de algodón, se prolongue hasta que el producto, a temperatura ambiente, sea un sólido blando. En esta forma se preparan las mantecas crisco, lirio, spry, etc.

NÚMERO DE YODO. El grado de insaturación de una grasa se determina con el *número o índice de yodo,* el cual se define como el número de centigramos de yodo[2] que puede adicionarse a los enlaces no-saturados de 100 g de la grasa. Ya que una mol-gramo de trioleína, por ejemplo (peso mol = 884) adiciona seis átomos gramo

[2] En realidad se emplea usualmente el monocloruro de yodo (ICl) o el monobromuro de yodo (IBr), ya que el yodo solo no reacciona rápidamente con las olefinas.

de yodo, de donde se deduce que el número de yodo de la trioleína es 86.1.

$$\text{Número de yodo de la trioleína} = \frac{6 \times 126.92}{884} = 0.861 \text{ g} = 86.1 \text{ cg}$$

9.3 *Reducción de las grasas hasta glicerina y alcoholes de peso molecular elevado.* La reducción de las grasas con hidrógeno a presión elevada sobre un catalizador de cromito de cobre, o usando el sodio y un alcohol (reducción de Bouveault-Blanc), proporciona los alcoholes superiores necesarios para la fabricación de detergentes sintéticos (véase a continuación).

$$\begin{array}{l} CH_2{-}O{-}CO{-}R \\ | \\ CH{-}O{-}CO{-}R' \\ | \\ CH_2{-}O{-}CO{-}R'' \end{array} \xrightarrow{\text{reducción}} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{cases} RCH_2OH \\ R'CH_2OH \\ R''CH_2OH \end{cases}$$

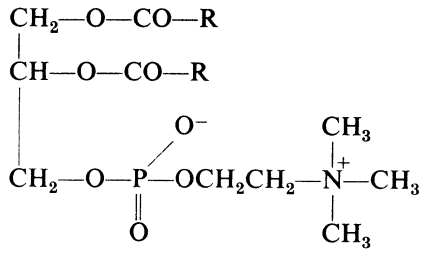
10. Jabones. Una pieza de jabón es una mezcla de sales de sodio de los ácidos grasos superiores. Los jabones en escama o polvo contienen menos humedad que el jabón en barra y generalmente se mezclan con carbonato de sodio, fosfato de sodio u otras sales alcalinas conocidas en esta industria como "formadores de cuerpo del jabón", porque estas sales tienen acción detergente y también ablandan el agua.

Los jabones de potasio, llamados "jabones blandos", son muy solubles y son muy útiles para obtener soluciones jabonosas. Los jabones de calcio y magnesio son insolubles en agua y precipitan cuando se usa el jabón con aguas duras. La dureza del agua se debe principalmente a su contenido en sales de calcio y magnesio.

$$2\ C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2\ NaCl$$

El estearato de zinc se prepara añadiendo una sal soluble de zinc a una solución de estearato de sodio y es un ingrediente valioso de los polvos de tocador, ya que se adhiere a la piel y resiste a la humedad. El jabón de sodio ordinario, así como los jabones de calcio y bario, pueden dispersarse en aceite lubricante caliente. Estas dispersiones se convierten en jaleas cuando se enfrían y de esta manera se forman algunos tipos de grasas lubricantes.

11. Fosfátidos, lipinas. Muchas grasas naturales contienen pequeñas cantidades de sustancias parecidas a las grasas en las que uno de los radicales de ácido graso ha sido sustituido por una sal ácida del ácido fosfórico y una base orgánica. Estas sustancias se



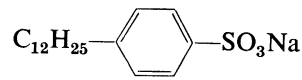
Fórmula tipo de lecitina

conocen como "fosfátidos", "lípidos" o "lipinas" (Gr. *lipos*, grasa). Ejemplos típicos de estos compuestos se encuentran en las lecitinas de la yema del huevo y las cefalinas del tejido cerebral.

12. Agentes tensioactivos, detergentes. La tensión superficial del agua es 71.8 dinas por centímetro a 25°, pero este valor disminuye a 25 o 30 dinas por centímetro al disolver el jabón en el agua. Langmuir, Harkins y otros investigadores han demostrado que esta disminución de la tensión superficial de la solución se debe a una orientación de las moléculas del jabón en las superficies del líquido. La parte —COONa de la molécula del jabón tiende a disolverse en el agua y la porción del hidrocarburo no. Por consiguiente, el carácter de la superficie de la solución es diferente del de la superficie del disolvente puro. Este efecto es aún más pronunciado cuando se vierte una capa de benceno sobre una solución de jabón en agua. Las moléculas del jabón se orientan en la interfase entre los dos líquidos y reducen mucho la tensión interfacial entre ellos. Los grupos carboxilo del jabón están orientados hacia el agua y los radicales de hidrocarburo hacia el benceno. En consecuencia, una capa de moléculas de jabón sirve para unir la fase acuosa con la bencénica, y por medio de una mezcla enérgica de las dos fases mediante batido o agitación se origina una emulsión permanente. Las sustancias que disminuyen la tensión superficial de un líquido, o la tensión interfacial entre dos líquidos, se conocen como "agentes tensoactivos"

Recientemente se han producido mejores detergentes sintéticos a tan bajo costo que se les utiliza extensamente. Estos compuestos, como el jabón, tienen una porción polar de la molécula que es soluble en el agua y una porción larga de hidrocarburo que es hidrofóbica. A continuación se citan dos ejemplos.

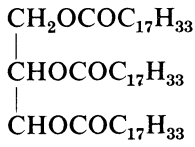
Sulfato de sodio y laurilo
("Dreft")



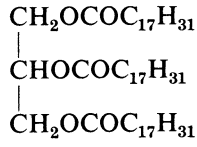
p-Dodecilbencensulfonato de sodio
(Nacconol, Santomerse, etc.)

13. Aceites secantes. Cuando los aceites muy insaturados, tales como el aceite de linaza y el aceite de tung (o de madera de china), se exponen al aire, se produce una reacción compleja que involucra la absorción de oxígeno y la polimerización del aceite insaturado para formar una resina dura. Este proceso, llamado "secado" del aceite, obviamente es muy diferente de la evaporación y es la propiedad esencial que hace al aceite de linaza y a los otros aceites secantes extremadamente útiles para la fabricación de pinturas, telas impermeabilizadas, linóleo y productos similares.

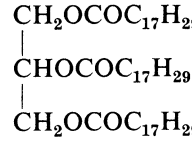
Los buenos aceites secantes se componen de los glicéridos de ácidos que contienen dos o tres enlaces olefínicos. Si suponemos que los ácidos contienen dieciocho átomos de carbono, la relación del número de enlaces olefínicos con el número de yodo de los aceites puede verse en las siguientes fórmulas:



Trioleato de glicerilo
Una doble ligadura
en cada grupo $C_{17}H_{33}$
No. de yodo = 86



Trilinoleato de glicerilo
Dos dobles ligaduras
en cada grupo $C_{17}H_{31}$
No. de yodo = 173



Trilinoleato de glicerilo
Tres dobles ligaduras
en cada grupo $C_{17}H_{29}$
No. de yodo = 263

Los aceites que tienen números de yodo menores de 100 no son secantes; aquellos con números de yodo entre 100 y 150 son semisecantes; y los aceites que tienen números de yodo mayores de 150 son aceites secantes.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. ¿Cómo se diferencian entre sí los nitritos de alquilo y las nitroparafinas (*a*) por lo que toca a su método de preparación, (*b*) por lo que toca a su fórmula estructural, (*c*) por lo que toca a sus propiedades químicas?
2. ¿Cuáles son las diferencias entre las fórmulas estructurales de:
   (*a*) el sulfato ácido de etilo y el ácido etansulfónico,
   (*b*) el sulfato de dietilo y la dietilsulfona?
3. Escriba las fórmulas estructurales y los nombres de todos los ésteres isómeros de la fórmula $C_5H_{10}O_2$.
4. Escriba las ecuaciones para tres métodos con los que pueden prepararse los ésteres.
5. Escriba las ecuaciones que muestran los productos que se formarían por:
   (*a*) la hidrólisis de un éster,
   (*b*) la amoniolisis de un éster,
   (*c*) la reacción de un éster con un reactivo Grignard (dos etapas),

(*d*) la condensación de Claisen de dos moles de acetato de etilo,
(*e*) la condensación de Claisen de dos moles de propionato de etilo,
(*f*) la condensación tipo Claisen entre el benzaildehído (un mol) y el acetato de etilo (un mol),
(*g*) la condensación tipo Claisen entre el benzoato de etilo (un mol) y el acetato de etilo (un mol).

6. Escriba las ecuaciones que muestren los productos obtenidos por:

(*a*) el reflujo del triestearato de glicerilo con una solución NaOH,
(*b*) la hidrogenación del trioleato de glicerilo en condiciones moderadas y con la ayuda de un catalizador de níquel,
(*c*) la reducción de Bouveault-Blanc del triestearato de glicerilo,
(*d*) la adición del ácido clorhídrico a una solución de jabón (suponga que el jabón es estearato de sodio),
(*e*) la adición de una solución de estearato de sodio a una "agua dura".

7. La hidrólisis de cierto éster da un ácido (A) y un alcohol (B). El ácido reduce la solución de Fehling. La oxidación del alcohol (B) da un ácido idéntico con (A). ¿A qué éster corresponden estos resultados?

8. La hidrólisis de un éster, cuyo peso molecular es 130, da un ácido (A) y un alcohol (B). El ácido forma una sal de plata conteniendo 59.6% de plata. La oxidación del alcohol (B) da un producto (C), el cual forma una oxima, pero no reduce el reactivo de Tollens. La oxima contiene 16.1% de nitrógeno. ¿Cuál es el nombre y la fórmula estructural del éster?

9. La hidrólisis de un éster de fórmula $C_{11}H_{22}O_2$ da un ácido (A) y un alcohol (B). El ácido forma una sal de bario que contiene 37.4% de bario (Ba = 137.37). La descarboxilación del ácido da un hidrocarburo, del cual sólo es posible obtener un producto de sustitución monobromado. La oxidación del alcohol proporciona un producto (C), el cual forma una fenilhidrazona que contiene 15.9% de nitrógeno. El compuesto (C) no reduce la solución de Fehling. Ni (B) ni (C) dan la reacción del haloformo. ¿Cuál es la estructura del éster principal?

10. Calcule el peso molecular de una grasa cuyo número de saponificación es 200.

11. Calcule el número de saponificación y el número de yodo de la siguiente grasa:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}O\text{—}CO\text{—}C_{15}H_{31} \\ | \\ CH\text{—}O\text{—}CO\text{—}C_{11}H_{21} \\ | \\ CH_2\text{—}O\text{—}CO\text{—}C_{13}H_{25} \end{array}$$

12. Explique los diferentes procesos usados para fabricar algunos de los nuevos detergentes.

13. Un éster de fórmula $C_{14}H_{12}O_2$ se hidrolizó dando un ácido (A) y un alcohol (B). Al examinar el ácido se encontró que era ácido benzoico. La oxidación del alcohol también dio ácido benzoico. ¿Cuál es el nombre y la fórmula estructural del éster?

14. ¿Qué éster dará los siguientes productos de hidrólisis:

(*a*) alcohol metílico y ácido salicílico,
(*b*) fenol y ácido acético,
(*c*) etilenglicol y ácido propiónico (dos moles),
(*d*) glicerina (1 mol) y ácido acético (3 moles),
(*e*) ácido ftálico (1 mol) y alcohol *n*-butílico (2 moles),
(*f*) ácido succínico (1 mol) y alcohol metílico (2 moles)?

15. Una mezcla de grasas contiene por peso 34.5% de triestearato de glicerilo, 34.3% de trioleato de glicerilo y 31.2% de tripalmitato de glicerilo. ¿Qué peso de glicerina y qué peso de jabón (sales de sodio) pueden obtenerse a 1 290 g de esta mezcla de grasa? Suponga que el jabón se va a vender en barras que contienen 30% de humedad.

Jacobus Henricus van't Hoff[1]

◆◆◆ 12

Geometría de las Moléculas

1. Introducción. Las propiedades físicas y químicas de las sustancias dependen considerablemente del tamaño y forma de sus moléculas, por lo que ya es conveniente considerar algunos puntos de la geometría molecular. Las moléculas cuyos átomos de carbono están unidos por enlaces sencillos pueden girar alrededor de estos enlaces, pero la rotación puede entorpecerse considerablemente por el tamaño o el carácter eléctrico de grupos vecinos de la molécula, por lo que la molécula tiene una *conformación* preferente a la que corresponde la máxima estabilidad. En otras moléculas la presencia de dobles enlaces, estructuras cíclicas o diferentes configuraciones espaciales pueden conducir a la existencia de *estereoisómeros*.

2. El carbono tetraédrico. Las fórmulas estructurales de los compuestos del carbono, que hemos estudiado anteriormente, se basan

[1] Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), fisicoquímico holandés, estudió con Kekulé en Bonn, con Wurtz en París y, finalmente, con Mulder en Utrecht, en donde obtuvo su doctorado. Fue instructor de física en Utrecht de 1876 a 1878, y profesor de química en la Universidad de Amsterdam, de 1878 hasta 1896, cuando se le nombró profesor de la Academia Prusiana de Ciencias de Berlín. Como este último puesto no involucraba trabajo de enseñanza, aceptó un nombramiento de profesor honorario de la Universidad de Berlín, que le permitía dar clases cuando deseaba. Además de la teoría del carbono tetraédrico, desarrolló los principios de la cinética química, describió un nuevo método para determinar el orden de una reacción y aplicó la termodinámica al equilibrio químico.

en la tetravalencia del carbono (Pág. 44). El que las cuatro valencias del átomo de carbono no están planares sino dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, fue sugerido por Pasteur en 1860; sin embargo, la labor de demostrar que el concepto tetraédrico de las valencias del carbono se podía aplicar a todos los tipos de isomería, fue realizada por LeBel[2] y van't Hoff (1874). La aplicación de esta teoría a las estructuras moleculares de varios alcanos se discutió en el Cap. 2.

3. Conformación de los derivados del etano. En una molécula sencilla, como la del etano, en la que hay dos átomos de carbono unidos por un enlace sencillo, las antiguas generaciones de químicos consideraron que no sólo era posible la "libre rotación" alrededor del enlace sencillo, sino que se efectuaba continuamente. Sin embar-

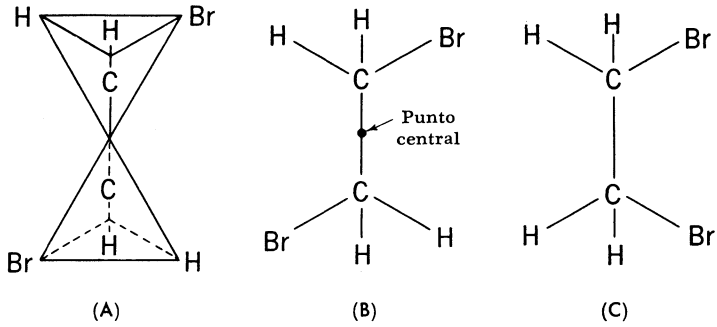


FIG. 11. Posibles distribuciones atómicas de la molécula del dibromuro de etileno

go, los estudios más recientes de las propiedades de estas moléculas han demostrado que, aunque hay rotación, ésta no es enteramente "libre", sino que está "impedida" por el tamaño o carácter eléctrico de los átomos (o grupos de átomos) unidos a uno o a ambos átomos de carbono que están unidos entre sí. En muchos casos el efecto del impedimento sobre la rotación es particularmente notable. Por ejemplo, en el dibromuro de etileno, aunque los dos carbones tetraédricos pueden girar alrededor del enlace sencillo y en un instante dado pueden tener cualquier posición relativa dentro de un número infinito de ellas, determinadas distribuciones espaciales de la molécula son marcadamente más estables que otras.

[2] Joseph Achille LeBel, químico francés, que nació el 21 enero de 1847. Una vez completado su adiestramiento científico en París, bajo la dirección de Balard y Wurtz, realizó varias investigaciones sobre química orgánica en un laboratorio particular. Su más importante aportación a la ciencia es la explicación de la estereoisomería mediante la teoría del carbono tetraédrico.

Tres conformaciones[3] que fácilmente se prestan para discutirse se muestran en las fotografías D, E y F. Cuando la vista se coloca al nivel del átomo de carbono más anterior y se dirige hacia el posterior, esto es, con un carbono directamente detrás del otro, tenemos las proyecciones representadas por D′, E′ y F′. Las valencias dirigidas del átomo de carbono más cercano al ojo están señaladas por los radios separados en ángulos de 120°, mientras que las valencias del átomo de carbono más alejado del ojo se indican por el círculo lo que lleva extensiones radiales. Si la molécula tuvo, y retuvo, la formación contrapeada D, no debería tender a orientarse en un campo eléctrico, porque la molécula es simétrica alrededor de un punto central, como se indica en la fórmula B; esto es, el momento dipolar del compuesto debería ser cero. Por otra parte, la conformación eclipsada (foto E y fórmula C) debería tener un momento

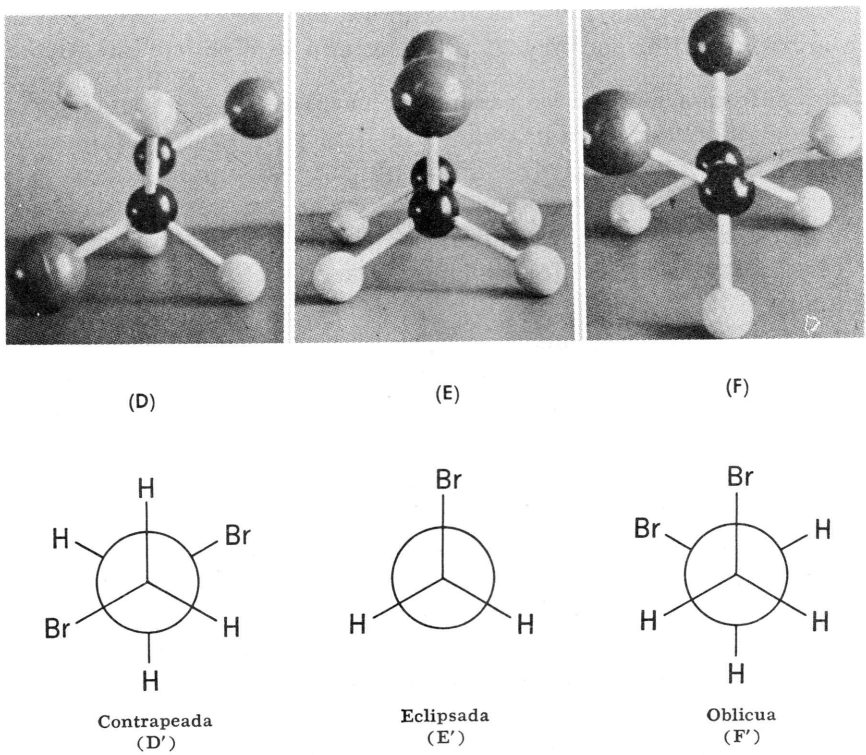


FIG. 11 (cont.). Conformaciones de la molécula del dibromuro de etileno

[3] La palabra "conformación" se refiere a cualquier arreglo en el espacio de los átomos de una molécula que puede originarse por la rotación de un enlace sencillo.

dipolar elevado, porque los dos átomos de bromo que son electronegativos están del mismo lado de la molécula; en consecuencia, este lado de la molécula tendría cierto grado de carga negativa y el resto de la molécula la correspondiente carga positiva. Si la rotación alrededor del enlace sencillo fuera *enteramente libre*, se podría calcular la magnitud del resultante momento dipolar. Experimentalmente se ha encontrado que la molécula tiene un momento dipolar, pero considerablemente inferior al que se le calcula basándose en la *libre* rotación. Por lo que se puede concluir que los átomos de la molécula no tienen igual probabilidad de ocupar cada una de las posibles posiciones en el espacio que corresponde a un movimiento rotatorio. La conformación *contrapeada* evidentemente es preferida, porque los átomos de bromo, y en menor extensión también los átomos de hidrógeno, se encuentran lo más alejados posible uno del otro. De las tres conformaciones que se muestran en las fotografías que siguen, la contrapeada tiene la máxima estabilidad, la eclipsada la mínima y la conformación oblicua tiene una estabilidad intermedia.

4. Conformaciones en las cadenas de carbono. Las fotografías adjuntas del *n*-pentano y *n*-hexano (Fig. 12) muestran la naturaleza de zigzag de una cadena de átomos de carbono unidos por enlaces sencillos. Aunque la rotación alrededor de los enlaces sencillos permite a una molécula de cualquiera de estos hidrocarburos presentar un gran número de conformaciones, como las mostradas para el *n*-butano en la Pág. 46, la conformación más estable, cuando menos en el estado sólido, es aquella en la que los grupos metilo terminales están separados por la mayor distancia posible, como se ilustra en la Fig. 12. Conviene notar en dichas sustancias que los grupos metilo terminales están sobre el mismo lado de la línea meridiana de la molécula en aquellas moléculas que contienen un número "non" de átomos de carbono, y en los lados opuestos de esta línea en aquellas moléculas que contienen un número "par" de átomos de carbono. Esta distribución de los átomos de carbono en las moléculas, dividiendo compuestos similares en series "non" y "par", tiene un efecto directo sobre las propiedades físicas de las sustancias, particularmente en el estado sólido, en donde las moléculas están orientadas en posiciones claramente definidas. Como ejemplos de estas influencias sobre las propiedades físicas de las familias de los compuestos, se presentan en forma gráfica, en la Fig. 13 los puntos de fusión de algunos de los *n*-alcanos y ácidos dicarboxílicos. Las propiedades físicas de los miembros "non" y "par" de una serie de compuestos, a menudo se presentan en una disposición aserrada.

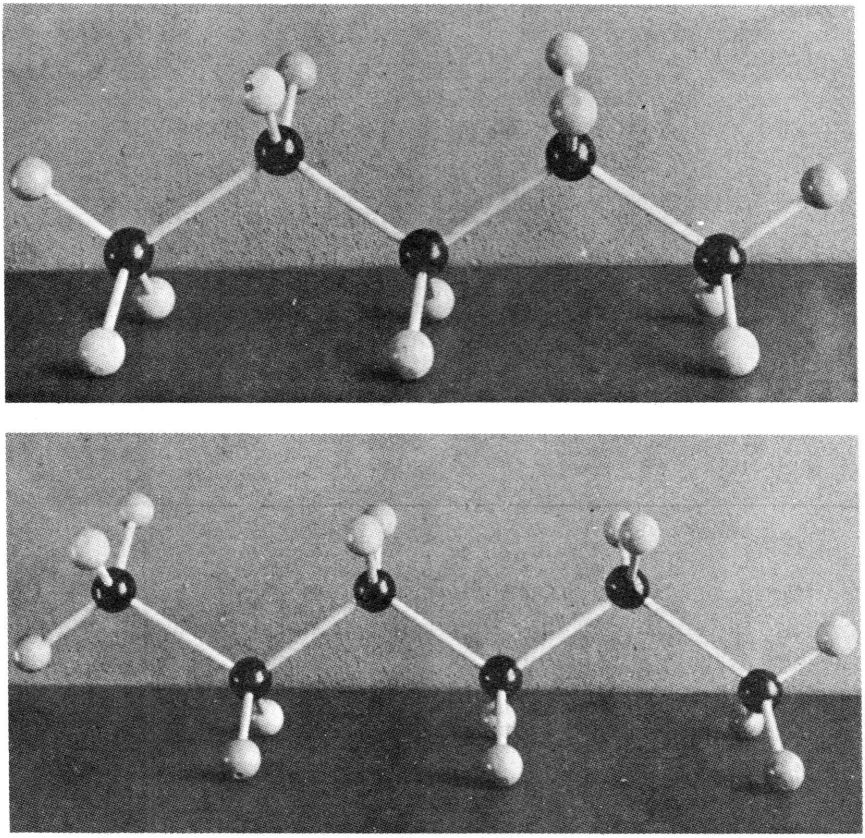


FIG. 12. Patrón en "zigzag" de las distribuciones atómicas en el *n*-pentano y *n*-hexano

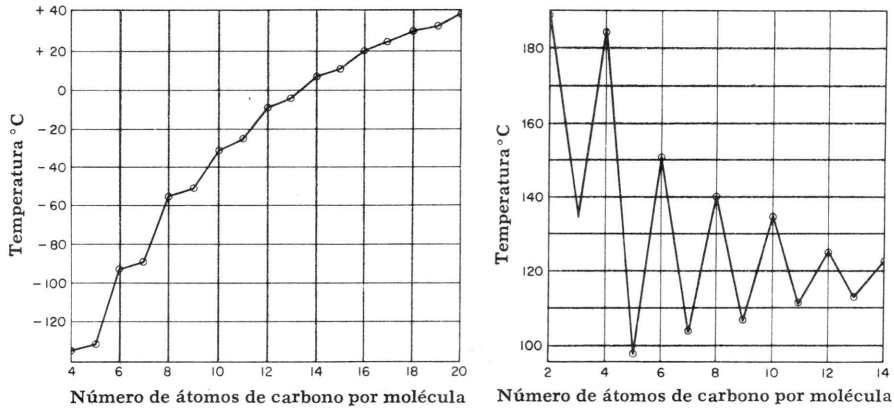
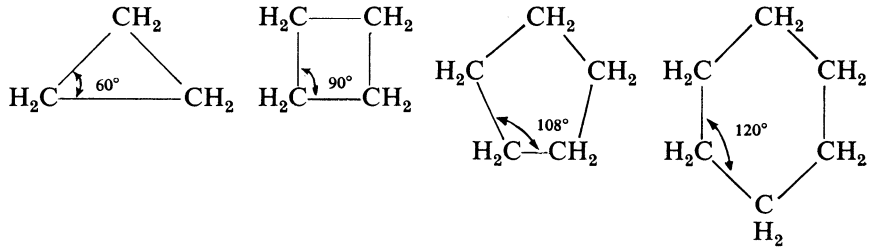


FIG. 13. Gráfica del punto de fusión de los *n*-alcanos (izquierda) y ácidos dicarboxílicos (derecha)

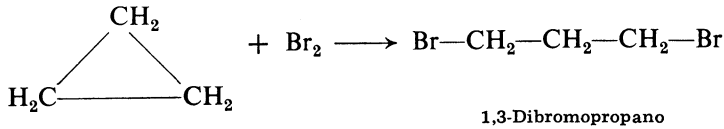
5. Estabilidad de los anillos. Teoría de la tensión de Baeyer. En los primeros estudios de los compuestos orgánicos se observó que entre los productos naturales no sólo eran frecuentes los compuestos cíclicos con cinco o seis átomos, sino que también se preparaban con facilidad en el laboratorio. En 1885 Baeyer ofreció la explicación (su famosa teoría de la tensión) de que los ángulos internos



Ciclopropano Ciclobutano Ciclopentano Ciclohexano

de los sistemas cíclicos pentagonales y hexagonales se aproximaban bastante al ángulo normal de valencia (109°28′) del átomo de carbono tetraédrico y que dichos compuestos deben su estabilidad esencialmente a la carencia de tensión del ángulo de valencia. Los anillos de tres o cuatro átomos o de un número mayor de átomo (digamos, diez o más), de acuerdo con la teoría de Baeyer, deberían poseer una gran tensión y, por lo tanto, tener poca estabilidad.

Se ha encontrado que la idea de Baeyer era cierta en lo tocante a los anillos pequeños, pero equivocada cuando se aplica a anillos grandes. Por ejemplo, el ciclopropano, cuyo ángulo interno es de 60°, o sea poco más de la mitad de un tetraedro libre de tensión (109° 28′), como estaba predicho por la teoría de Baeyer, es extremadamente reactivo; reacciona con el bromo, aunque no da producto de sustitución, como era de esperarse en un hidrocarburo saturado, sino que hay ruptura del anillo y adición de los átomos de bromo a los átomos terminales del carbono. El ciclobutano, como el ciclopropano, es reactivo y fácilmente forma derivados del *n*-butano por apertura del anillo.

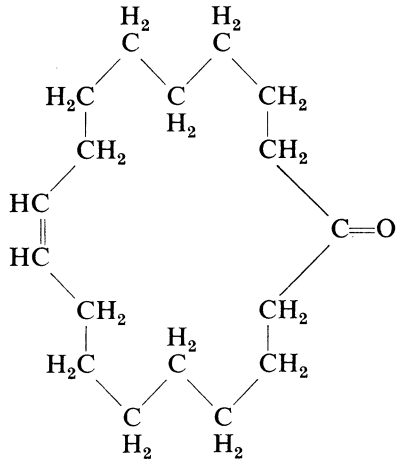


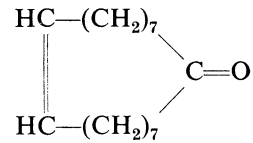
1,3-Dibromopropano
(Bromuro de trimetileno)

El ciclopentano tiene un alto grado de estabilidad, y lo mismo ocurre con el ciclohexano. Si el ciclohexano fuera una molécula plana, sería de esperarse que el ángulo interno de valencia de los átomos de carbono (120°) hiciera un poco más inestable la estruc-

tura cíclica del anillo, pero el punto que hay que enfatizar aquí es que *los átomos de carbono no están necesariamente en un plano.* Como se muestra en la fotografía de los modelos moleculares (Fig. 14), los átomos de carbono conservan sin tensión el ángulo de valencia del tetraedro, tomando una distribución "envolvente" o "torcida". En la siguiente sección se considera especialmente al ciclohexano y sus derivados.

La teoría de Baeyer, desarrollada en la idea de que los anillos eran planares, pronostica un bajo grado de estabilidad para los anillos de diez a treinta átomos de carbono. En estas sustancias, sin





Civetona
(un ejemplo de un anillo grande sin tensión)

embargo, los átomos que constituyen el anillo no necesitan estar planares y, reteniendo el ángulo natural de valencia del átomo de carbono, pueden estar enteramente libres de tensión. Por ejemplo, compuestos como la civetona, uno de los compuestos del almizcle empleados en perfumería (no confundir con la civeta), son difíciles de preparar en el laboratorio, pero, una vez obtenidas, tienen el mismo grado de estabilidad que la mayoría de los otros compuestos orgánicos.

6. Conformación del ciclohexano y sus derivados. Las fotografías de los modelos de las moléculas del ciclohexano, mostradas en la Fig. 14, revelan (1) que se conserva el ángulo de valencia del tetraedro, (2) que los átomos de carbono no están en un plano, sino un poco desplazados arriba o abajo de un imaginario plano meridiano, y (3) que los átomos de carbono pueden tener la conformación de "silla" o "bote". En la conformación de "silla" se observará que los átomos de carbono Nos. 2, 3, 5 y 6 forman el asiento de la silla, el No. 1 el respaldo y el No. 4 el descanso de los pies.

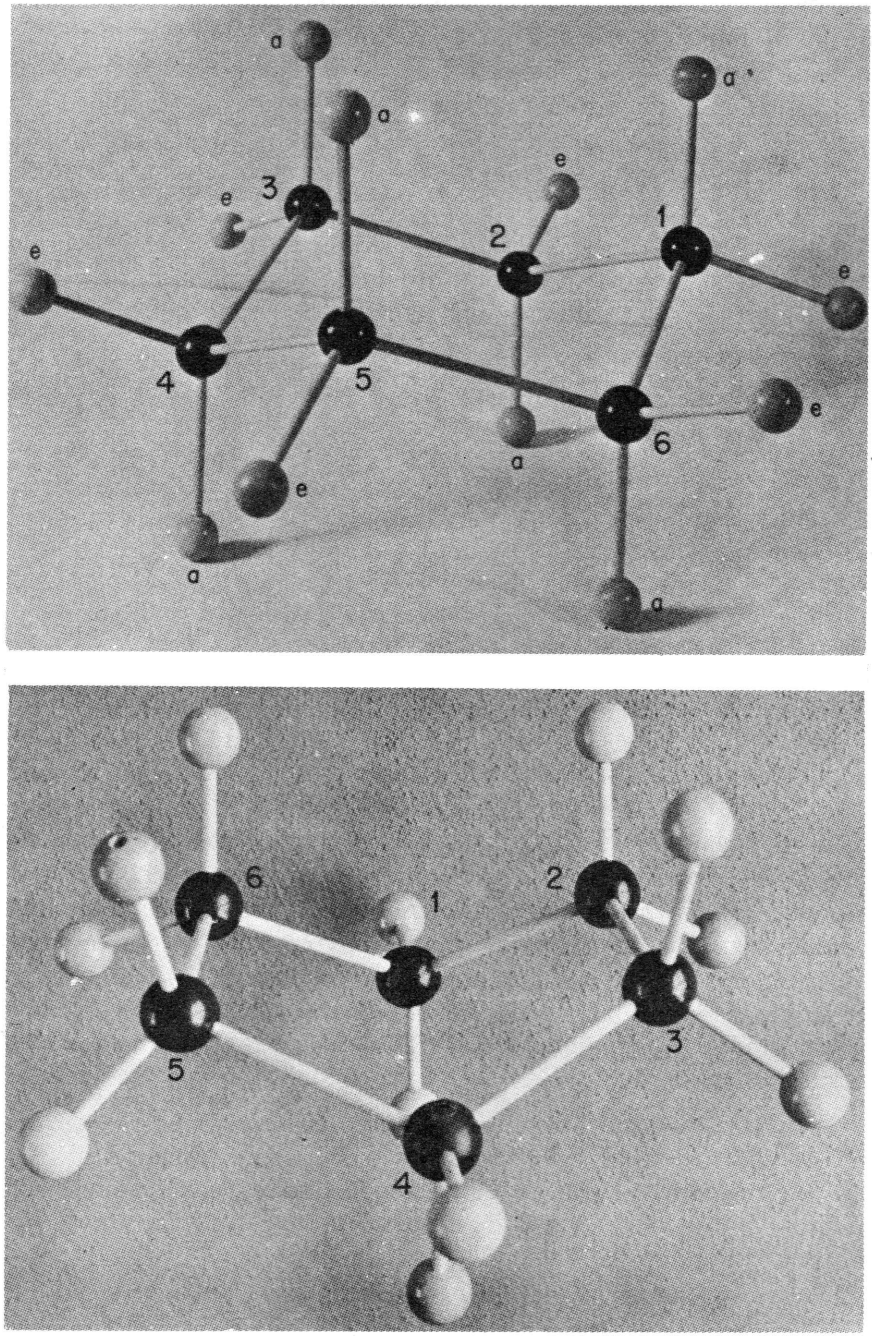


FIG. 14. Conformaciones de silla y bote de la molécula del ciclohexano

En la conformación de bote los átomos 1 y 4 constituyen la quilla del bote y los otros átomos de carbono forman los bordos. Desde otro punto de vista, es fácilmente aparente que la conformación del bote de la molécula corresponde en parte a una estructura "eclipsada" (comparar con el dibromuro de etileno, Pág. 243, o el *n*-butano, fotografía M, Pág. 46), mientras que la conformación de silla es de la variedad oblicua y en consecuencia de mayor estabilidad. Aunque son posibles ambas conformaciones, los datos espectrográficos indican claramente que predomina la conformación de silla.

Si nos imaginamos que el modelo del ciclohexano con conformación de silla, como se ilustra en la fotografía de la Fig. 14, estuviera encerrado en una esfera (comparable a la tierra), veremos que los enlaces entre los átomos de carbono y los átomos de hidrógeno, marcados por la letra *a*, están paralelos al eje vertical de la esfera y que los otros seis átomos de hidrógeno están en posiciones ecuatoriales (*e*) (aunque no estrictamente en un plano). Frecuentemente hay marcada diferencia en la reactividad de un átomo o grupo sustituyente, tal como un átomo de halógeno o un grupo carboxilo, dependiendo de si el sustituyente ocupa una posición ecuatorial o axial. Probablemente las posiciones ecuatoriales son más accesibles al ataque por reactivos externos que las posiciones axiales. Esta condición se demuestra en la fotografía de un modelo del *cis*-1,4-dibromociclohexano en la Fig. 15, en donde un átomo de bromo ocupa una posición axial, y el otro una ecuatorial. Además es de interés tanto teórico como práctico observar las diferencias en propiedades biológicas exhibidas por los isómeros que difieren en estos aspectos conformacionales. El 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexaclorociclohexano, gamahexano, Pág. 132, puede tener varias estructuras espaciales y conformaciones, pero el insecticida efectivo, el isómero gama, tiene la estructura y conformación demostrada en la Fig. 15.

ESTEREOISOMERIA

A partir de la discusión anterior sobre la conformación molecular, que trata de las diferentes formas que puede tener una molécula por rotación de sus átomos alrededor de enlaces sencillos, podemos proceder al estudio de la "estereoisomería" (Gr. *stereos*, sólido, tridimensional, espacial), la que se refiere a aquellas distribuciones espaciales de los átomos o grupos de átomos dentro de una molécula que conducen a la existencia de estereoisómeros aislables. En un sentido amplio hay dos tipos de estereoisómeros.

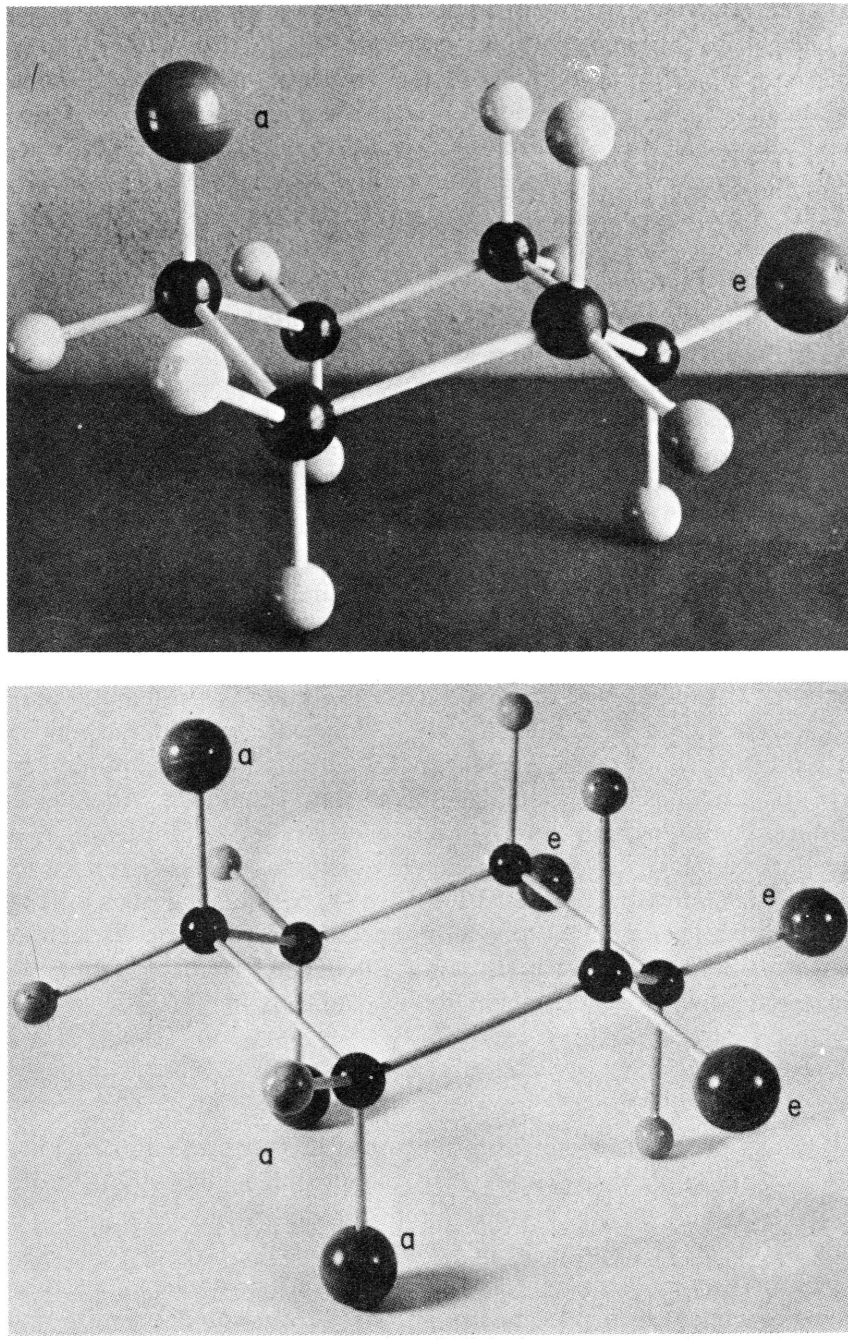


FIG. 15. Posiciones axiales y ecuatoriales en el *cis*-1,4-dibromociclohexano y gamahexano

A. Isómeros geométricos o *cis trans.*

Las sustancias de este tipo tienen un doble enlace o una superficie de demarcación que divide la molécula en dos porciones. Ciertos grupos funcionales quedan sobre el mismo lado (*cis*), o en el opuesto (*trans*) a dicha superficie.

B. Isómeros ópticos.

Los compuestos que muestran isomería óptica son asimétricos y hacen girar el plano de la luz polarizada.

A. Isomería geométrica o *cis-trans*

Un doble enlace restringe la rotación y origina un tipo de isomería geométrica. Muchos compuestos olefínicos ejemplifican este fenómeno, existiendo isómeros *cis* y *trans* fácilmente separables. (L. *cis*, de este lado; *trans*, a través). Algunos de estos compuestos se discutieron en el §9. La Sección 10 se dedicará a los isómeros geométricos, también designados como *cis* y *trans*, en los cuales una estructura cíclica sirve para dividir la molécula en dos porciones.

7. Orbitales atómicos. Antes de que pueda discutirse en una forma adecuada el tema de la isomería geométrica de los compuestos olefínicos, es necesario considerar con mayor detalle que el dado en Pág. 17, la estructura de los átomos y moléculas. Deberá recordarse que los electrones de un átomo están agrupados en capas o niveles de energía designados con las letras K, L, M, N, O . . . o por los números 1, 2, 3, 4, 5 . . . arreglados en orden creciente de su contenido de energía y la creciente capacidad para electrones. Las principales capas o niveles de energía se subdividen en subcapas o subniveles. usualmente designados por las letras *s*, *p*, *d* y *f*. El primer nivel de energía contiene sólo un subnivel, *s*, el segundo un subnivel *s* y uno *p*, y el tercer nivel principal de energía contiene los subniveles *s*, *p* y *d*. Ya que la mayoría de los compuestos orgánicos no contienen átomos con un número atómico relativamente elevado, no es necesario extender más este asunto. De hecho, esta discusión se limitará en su mayor parte a los átomos de números atómicos 1-10 que tienen electrones en sólo dos niveles principales de energía. Para cualquier otro nivel de energía, las energías de los subniveles aumentan en el orden $s < p < d$. Puede decirse que los electrones en cada nivel de energía de un átomo están en movimiento constante, pero este movimiento está confinado a un cierto espacio. Este espacio, que tiene una forma definida, se llama un *orbital atómico*. Deberá también enfatizarse que sólo dos electrones pueden ocupar un de-

terminado orbital atómico, que un electrón ocupa el nivel de energía más bajo de que puede disponer y que dos electrones no ocuparán un determinado orbital atómico hasta que cada orbital de ese nivel de energía contenga un electrón.

El orbital atómico *s* tiene simetría esférica y está alrededor del núcleo, como se muestra en la Fig. 16. Por esta razón sólo puede haber un orbital *s* que corresponde a cada nivel principal de energía. Sin embargo, es posible que dos o más orbitales atómicos ocupen el mismo espacio. Por lo tanto, el relativamente pequeño orbital 1*s* queda dentro del orbital 2*s* que es más grande, el cual, a su vez, está encerrado en el orbital aún mayor 3*s*.

Los orbitales atómicos *p* tienen una forma que se asemeja a un reloj de arena o una mancuerna, como se puede ver en la Fig. 16, y, en vista de que no son esféricamente simétricos, puede haber más de uno de ellos en un determinado subnivel. Los tres orbitales 2*p* están orientados perpendicularmente entre sí y se les designa como los orbitales p_x, p_y y p_z, indicando los índices *x*, *y* y *z* la direc-

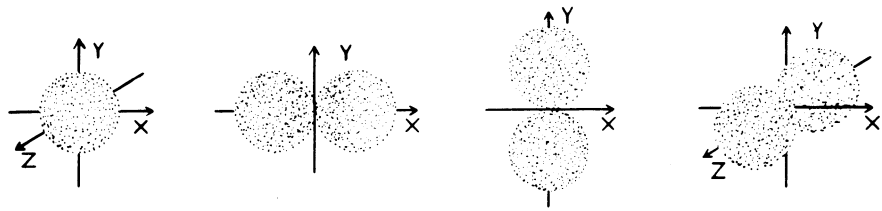
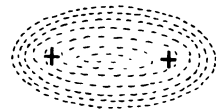


FIG. 16. Formas geométricas de los orbitales atómicos *s* y *p*

ción de los orbitales. Cada orbital 2*p* posee un plano nodal, o sea uno en el cual la probabilidad de encontrar un electrón es cero. Esto no significa que el electrón (o pares de electrones) de un orbital 2*p* esté confinado a una de las dos esferas que constituyen el orbital, sino más bien que la probabilidad de encontrar el electrón en la superficie que está entre ambas esferas es cero.

8. Orbitales moleculares. Siempre que dos orbitales atómicos se traslapan y los electrones ocupan un orbital común que encierra los dos núcleos, este nuevo orbital se llama *orbital molecular*. En tanto que un orbital atómico *s* es esféricamente simétrico alrededor del núcleo, el traslape de dos de estos orbitales produce un orbital molecular *s-s* que no tiene dirección. Este tipo de orbital se encuentra en la molécula del hidrógeno. La probabilidad de que los electrones estén localizados entre los dos núcleos de hidrógeno es muy grande,

aunque también hay alguna probabilidad de que se encuentren los electrones en cualquier posición dentro del orbital.



Debido a que el orbital atómico p tiene dirección, se puede traslapar con otro orbital atómico en una dirección a lo largo de su eje principal. Ya que los orbitales atómicos p están orientados a lo largo de los ejes x, y y z, como se citó previamente, los átomos que usan orbitales p para formar enlaces tienden a formar estas uniones en ángulos rectos entre sí. En el agua y en ácido sulfhídrico, por ejemplo, los enlaces covalentes resultan del traslape de los orbitales atómicos s del hidrógeno con los orbitales atómicos p del oxígeno y el azufre, respectivamente, y los ángulos de ligadura son, aproximadamente, de 90° (realmente 105° para el agua y 92° 20′ para el ácido sulfhídrico). Los enlaces resultantes de la formación de orbitales moleculares que se asemejan a los orbitales s se llaman enlaces-σ (enlaces sigma). El enlace covalente de la molécula de hidrógeno y los dos enlaces covalentes del agua son ejemplos de enlaces-σ.

La fuerza de un enlace covalente se debe a que el enlace entre átomos con formación de un orbital molecular disminuye la energía (aumenta la estabilidad) con respecto a los dos átomos separados. Con elementos como el carbono, resulta una molécula más estable cuando los orbitales atómicos se *hibridizan* al formar los orbitales moleculares, como ocurriría si sólo se utilizaran orbitales p. Cuando los electrones $2s$ del carbono son "promovidos" en tal forma que se producen cuatro orbitales híbridos equivalente sp^3, el átomo de carbono puede formar entonces cuatro enlaces covalentes con otros átomos. La energía desprendida en la formación de estos enlaces

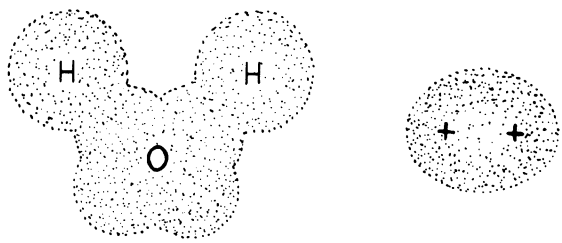


FIG. 17. El orbital molecular *s-s* de la molécula de hidrógeno y los orbitales *s-p* de una molécula de agua

es más que suficiente para compensar por la energía consumida en la "promoción" de los electrones 2*s* a los orbitales híbridos. Los ángulos entre los orbitales híbridos son 109.5°, y los orbitales están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular. Otros tipos de orbitales híbridos se encuentran en los compuestos de elementos como el berilio, el boro, el fósforo, etc. De aquí que el carbono, en la formación de algunos de sus compuestos, asume una estructura híbrida diferente de la estructura sp^3. Por ejemplo, cuando un átomo de carbono está unido en forma covalente a otros tres átomos utiliza los orbitales híbridos sp^2, estando los tres enlaces-σ en el mismo plano y formando entre sí un ángulo de 120°. Para formar enlaces híbridos sp^2, el átomo de carbono experimenta tal cambio en su configuración que tres de los cuatro electrones de valencia ocupan orbitales sp^2, y el cuarto electrón ocupa un orbital *p* perpendicular al eje longitudinal de los orbitales híbridos. Cuando dos de estos átomos de carbono se combinan entre sí para formar un enlace sp^2-sp^2, queda un total de cuatro electrones ocupando orbitales híbridos sp^2 que están disponibles para la formación de enlaces-σ con otros átomos y dos electrones ocupando orbitales *p*. La molécula resultante gana una estabilidad adicional cuando es posible que los dos orbitales *p* se traslapen y formen un nuevo orbital molecular que abarca ambos núcleos de carbono. Este enlace se designa como enlace-π (enlace pi). El enlace π del etileno se muestra en la Fig. 18. Como se mencionó anteriormente (Pág. 76), el orbital molecular del enlace π se asemeja a dos volúmenes en forma de salchicha o chorizo, colocados arriba y abajo del plano de los núcleos de los dos carbones y cuatro hidrógenos.

Los átomos de carbono del benceno también tienen la configuración sp^2 y el traslape de los orbitales *p*, que son perpendiculares al plano del anillo, producen tres orbitales moleculares, uno de los cuales se ilustra en la Fig. 19.

En el caso del acetileno los átomos de carbono toman la configuración lineal *sp*, y los electrones-π ocupan orbitales *p* que forman entre sí ángulos rectos. El traslape de los orbitales *p* produce los enlaces-π mostrados en forma esquemática, así como en perspectiva en la Fig. 18.

9. Rotación restringida alrededor de un doble enlace. Los orbitales *p* del etileno se pueden traslapar mejor para formar el enlace-π cuando los dos núcleos de carbono y los cuatro de los hidrógenos están en el mismo plano. Los traslapes y la subsecuente estabilización de la molécula será menor cuando el enlace entre los átomos de carbono gire ligeramente, y no habrá traslape si el enlace gira 90°. Esto significa que la rotación del enlace entre los átomos de

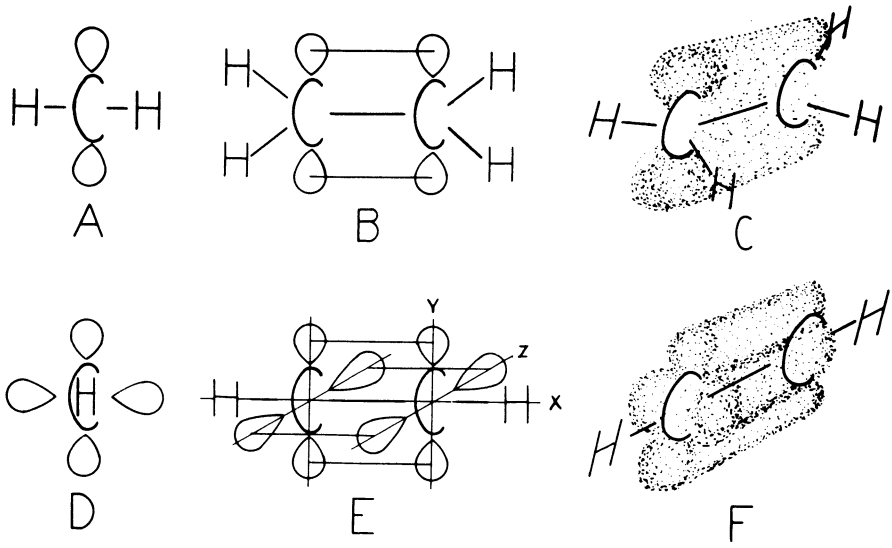


FIG. 18. Las moléculas de etileno y acetileno

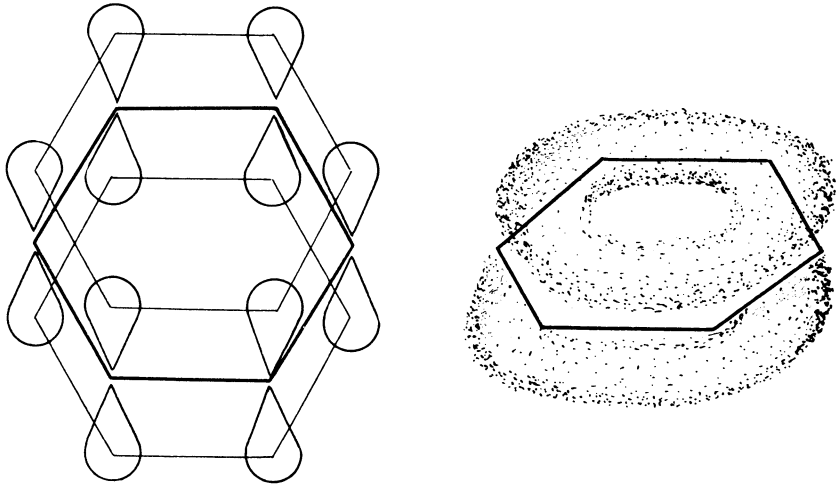
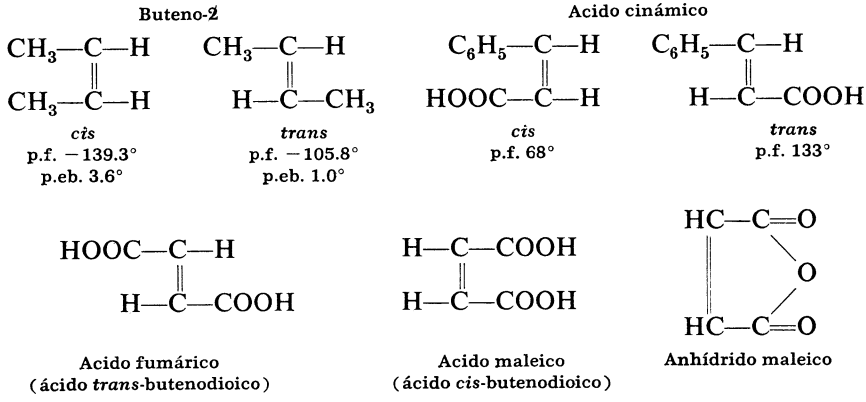


FIG. 19. Orbitales-π en la molécula del benceno

carbono es equivalente a la ruptura de un enlace-π, y esto requiere la entrada de una considerable cantidad de energía. Consecuentemente restringida, y la rotación alrededor de un doble enlace no ocurrirá ordinariamente a temperatura ambiente. Por lo tanto, los etilenos apropiadamente sustituidos podrán existir en formas aislables de sus isómeros geométricos.

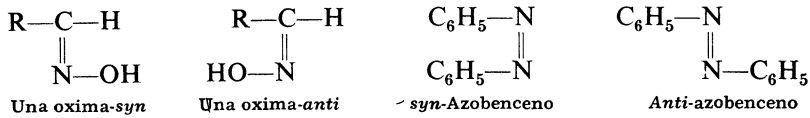
Por conveniencia y comodidad para escribir las fórmulas de los isómeros geométricos, se les representa con mayor frecuencia mediante fórmulas de los tipos siguientes:

El doble enlace entre los átomos de carbono restringe la rotación y separa un par de grupos del otro. Como ejemplos de estos isómeros *cis-trans* presentaremos los compuestos siguientes, algunos de los cuales hemos ya encontrado en nuestros estudios anteriores.



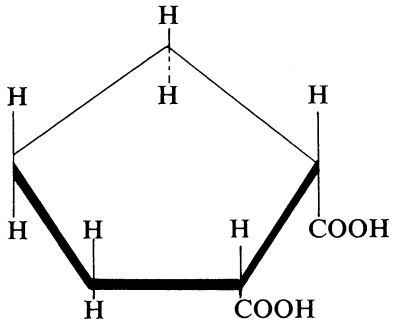
El ácido maleico, debido a su fácil conversión en un anhídrido cíclico, es, sin lugar a dudas, el isómero *cis*. No se conoce ningún anhídrido del ácido fumárico con estructura *trans*. Como una regla general, el isómero *trans* de cualquier par de isómeros geométricos es el más estable de los dos y tiene el punto de fusión más alto.

Al respecto deberá notarse que el doble enlace no debe encontrarse necesariamente entre dos atomos de carbono. Se conocen numerosos ejemplos en los que el doble enlace está entre un átomo de carbono y uno de nitrógeno o entre dos átomos de nitrógeno. A continuación se presentan algunos ejemplos. Respecto a los compuestos del nitrógeno, el prefijo *cis* se sustituye usualmente por *syn*, y el *trans* por *anti*.

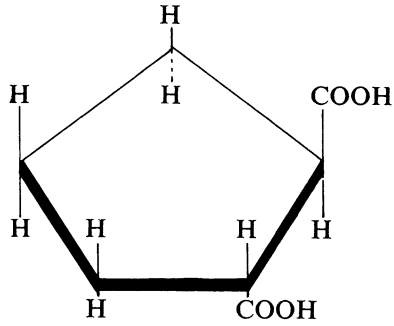


10. Isomería *cis-trans* de los compuestos cíclicos. En los compuestos cíclicos el plano o "superficie distorsionada" del anillo sirve co-

mo una superficie de demarcación para separar entre sí a los sustituyentes. Ciertos grupos pueden estar en el mismo lado o en lados opuestos de la superficie divisora. Por ejemplo, los cinco átomos de carbono que comprende la estructura anular del ciclopentano descansan casi en un plano; de aquí que los derivados de este hidrocarburo, como el ácido 1,2-ciclopentandicarboxílico pueden existir en las modificaciones *cis* y *trans*.[4] Por conveniencia, al represen-



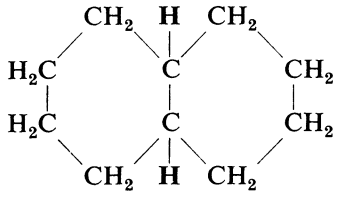
Acido-*cis*-ciclopentan-dicarboxílico-1,2



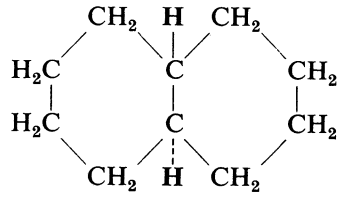
Acido-*trans*-ciclopentan-dicarboxílico-1,2

tarlo sobre el papel, "el filo del anillo" se indica mediante líneas gruesas. Como en los ácidos maleico y fumárico, el ácido *cis*, aunque no su isómero *trans*, puede formar un anhídrido.

Otro caso importante de isomería *cis-trans* se encuentra en muchos anillos saturados "condensados". Un ejemplo sencillo es el de



cis-Decalina
(p.eb. 193°C)



trans-Decalina
(p.eb. 185°C)

las decalinas, obtenidas por la combinación de una molécula de naftaleno (Pág. 141) con diez átomos de hidrógeno. Los dos anillos hexagonales condensados pueden tener la conformación de silla o bote, como se describió para el ciclohexano en la Pág. 272, aunque la distribución de silla-silla es la más estable. Los átomos de carbono, por lo tanto, no están sobre un plano, pero la superficie distorsionada de los anillos sirve como una superficie de referencia para los dos átomos centrales de hidrógeno señalados con tipo grue-

[4] El hecho de que el isómero *trans* pueda existir en formas ópticamente activas será explicado en la Pág. 287.

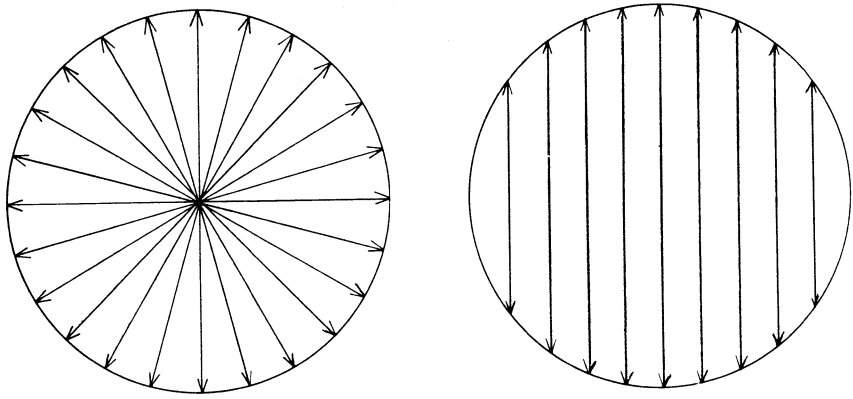


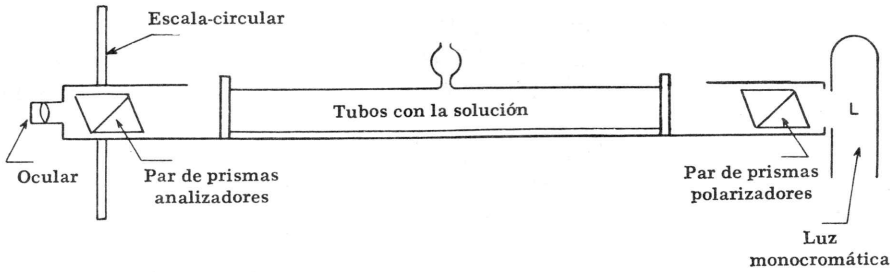
FIG. 20. Un rayo de luz ordinaria (izq.) y un rayo de luz plana polarizada

so. En el isómero *cis* estos dos átomos de hidrógeno están del mismo lado de la superficie de referencia; en el isómero *trans* se encuentran en lados opuestos de él. Otros ejemplos más complejos de la isomería *cis-trans* en anillos saturados condensados se encontrarán en algunos de los esteroides (Pág. 403).

B. Isomería óptica

Muchos oxiácidos, casi todos los amino-ácidos obtenidos a partir de las proteínas, y otros tipos de compuestos tienen moléculas asimétricas y giran el plano de la luz polarizada. Este plano de luz polarizada puede obtenerse pasando un rayo de luz ordinaria, que vibra en todos sus planos perpendiculares a la línea de propagación, a través de una hoja de polaroide, un cristal turmalino, o un par de prismas (prismas Nicol) cortados en ángulos especificados a partir de cristales de calcita ($CaCO_3$). Los compuestos ópticamente activos se clasifican como *dextro* y *levo*, de acuerdo con la dirección en la que giren el plano de la luz polarizada. Las partes que componen un polarímetro, mediante el cual se puede medir el poder rotatorio de un compuesto ópticamente activo, se muestran en la Fig. 21.

11. Asimetría alrededor de un átomo de carbono central. La fotografía de la Fig. 22 muestra que los compuestos tetraédricos tienen los mismos grupos unidos al átomo de carbono central, pero tienen una diferente distribución espacial de estos grupos. Los dos tetraedros, como las manos de una persona, se relacionan entre sí como un objeto y su imagen reflejada, no siendo superpuestos en virtud de tener diferentes *configuraciones*. Por ejemplo, el compues-



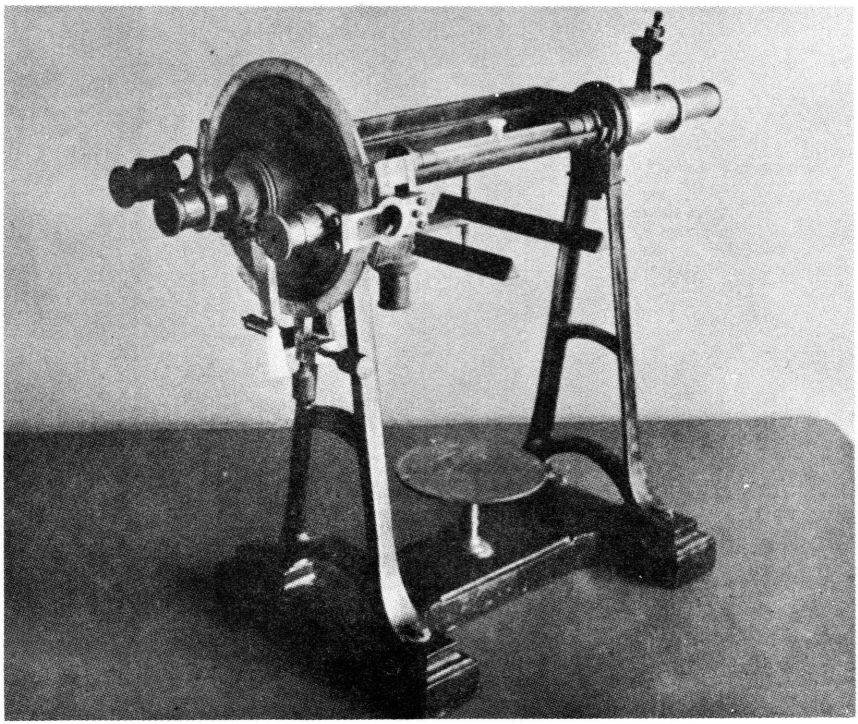


FIG. 21. El polarímetro

to No. II de la Fig. 23, no puede superponerse sobre el No. I, aunque es idéntico con la imagen en el espejo de I. De aquí que estos compuestos sean isómeros ópticos, conocidos como "antípodas ópticos" o en "enantiomorfos" (Gr. *enantios*, puesto, y *morphe*, forma). Para representar este fenómeno tridimensional sobre un plano, como el pizarrón o una hoja de papel, es necesario adoptar ciertas convenciones. Los *dextro* y *levo* gliceraldehídos se han aceptado como patrones. En la representación tetraédrica la línea horizontal que une al átomo de hidrógeno y al grupo oxhidrilo está arriba del

plano del papel. Cuando se ven los tetraedros como se muestra en la Fig. 24, el grupo oxhidrilo del isómero L está a la izquierda del observado; igualmente, el isómero D tiene el grupo oxhidrilo a la derecha del observador.

Se ha encontrado que el ácido láctico dextrorrotatorio tiene la misma configuración que el L(−)-gliceraldehído; el cambio del grupo aldehído del L(−)-gliceraldehído a carboxilo y del grupo CH_2OH

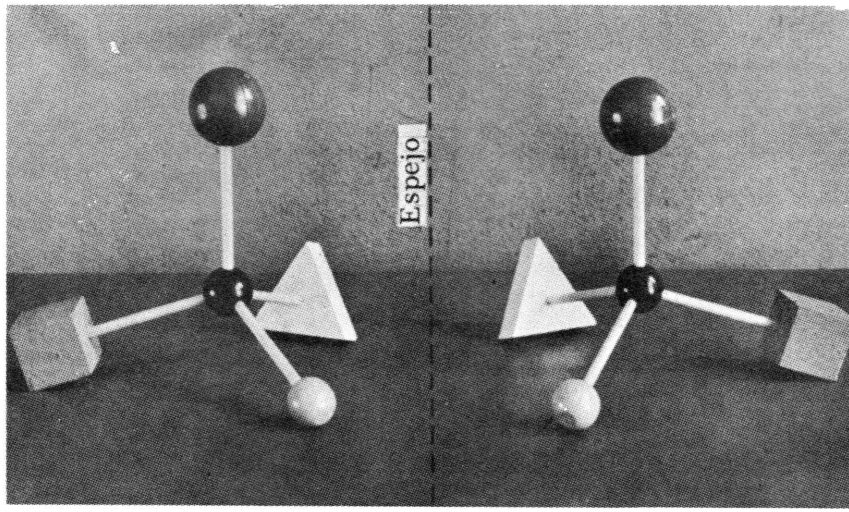


FIG. 22. Disimetría alrededor del átomo central de carbono

a CH_3 invierte la dirección de la rotación, aunque la configuración permanece inalterada. De donde el patrón configuracional del ácido láctico dextrorrotatorio [L(+)-ácido láctico] queda indicado por la letra L como prefijo y su poder dextrorrotatorio se indica mediante un signo más. Igualmente el ácido láctico levorrotatorio tiene la configuración D y se escribe ácido D(−)-láctico. Una mezcla de cantidades iguales de los isómeros *dextro* y *levo* de cualquier sustancia es ópticamente inactiva y se denomina como *racémica* (L. *racemus*, racimo), o simplemente como un *racemato*.

El uso de dibujos de tetraedros es inconveniente, y las fórmulas estructurales ordinarias (proyecciones de los tetraedros) se usan bajo el convenio de que no deben sacarse del plano del papel. En tanto que las fórmulas D(+)-gliceraldehído y L(−)-gliceraldehído se conserven dentro del papel, no pueden superponerse.

12. Actividad óptica en compuestos simétricos que tienen dos átomos de carbono disimétrico. Históricamente, las primeras sustancias racémicas que se separaron (resolvieron) en los isómeros *dextro* y

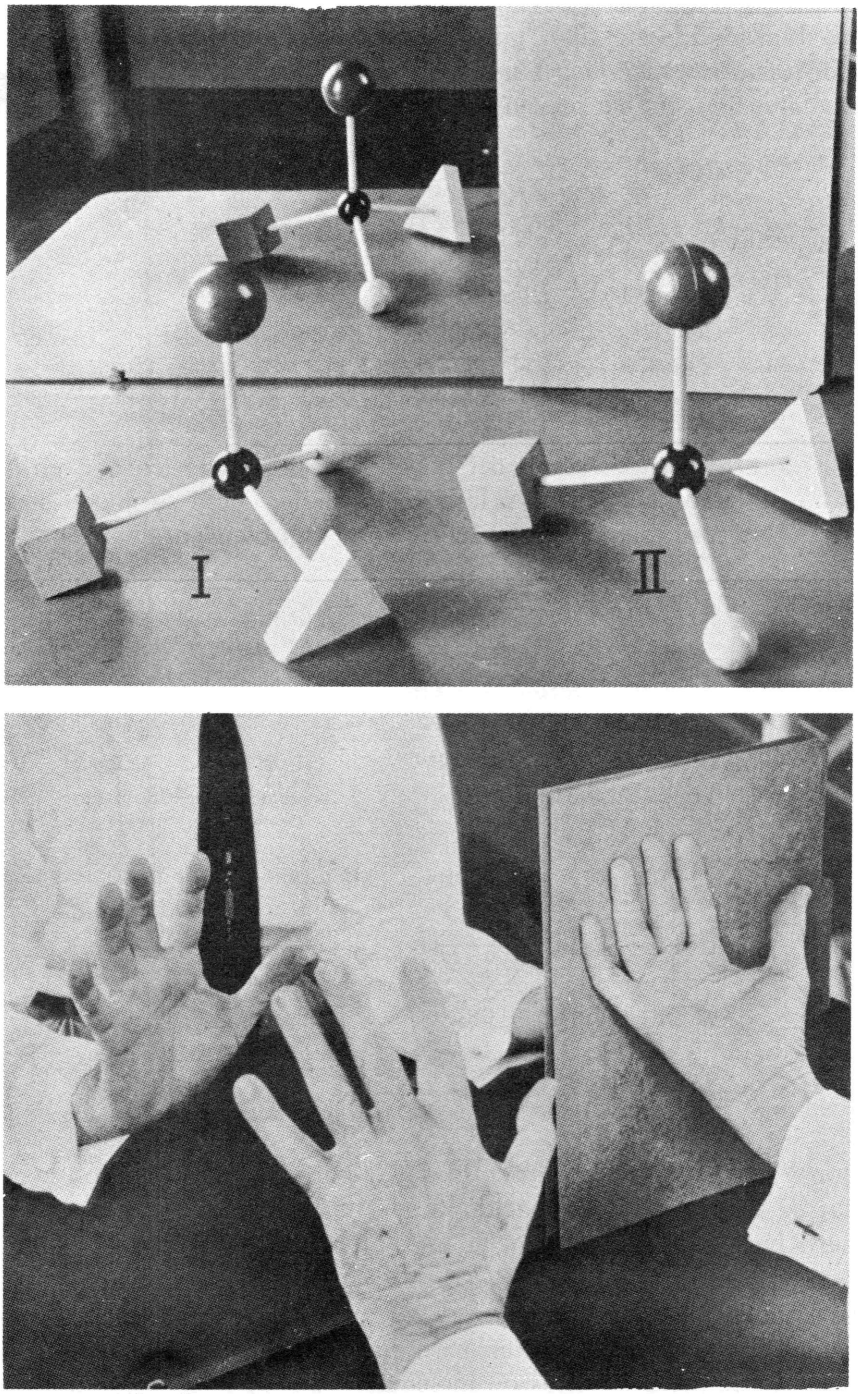
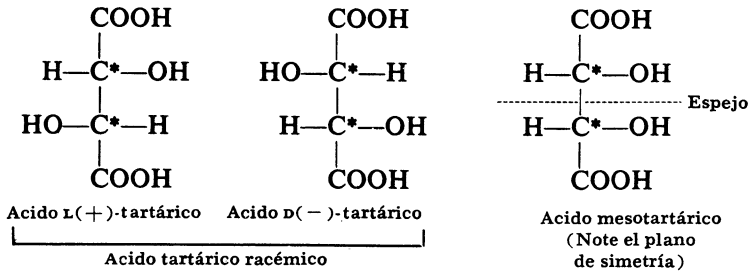


FIG. 23. Antípodas ópticos

levo fueron de este tipo, pues Pasteur, en 1860, logró resolver el ácido tartárico racémico en sus antípodas ópticos. En las fórmulas de proyección que se presentan aquí, los grupos H y OH se supone



que están arriba del plano del papel. El ácido tartárico que gira el plano de la luz polarizada a la derecha tiene, como se puede observar en las fórmulas de proyección, la misma configuración en cada

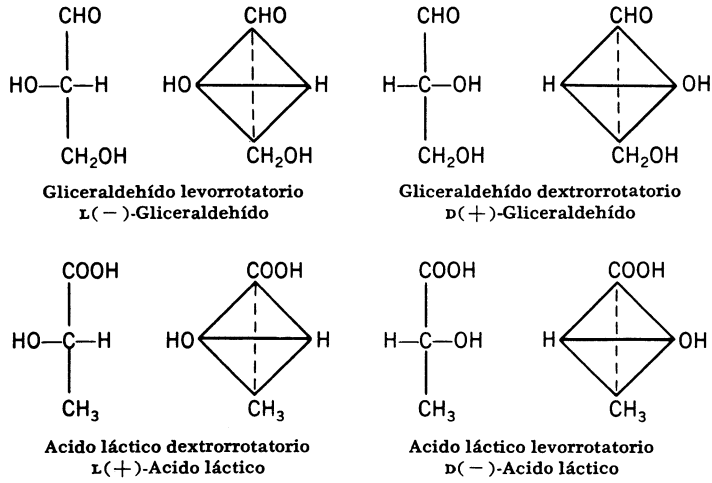


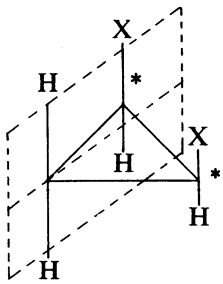
FIG. 24. Relación de los ácidos lácticos con los gliceraldehídos

átomo de carbono disimétrico que el L-gliceraldehído; en consecuencia, se le designa como ácido [L(+)-tartárico]. Igualmente el isómero *levo* rotatorio es el ácido D(−)tartárico.

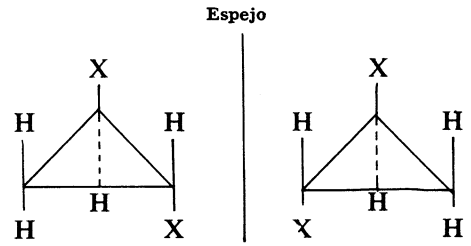
El ácido tartárico-*racémico* se compone de cantidades moleculares iguales de los ácidos *dextro* y *levo* y es, por lo tanto, ópticamente inactivo por *compensación externa*, ya que los poderes rotatorios opuestos de las dos clases de moléculas dan un poder rotatorio neto de cero. El ácido racémico puede resolverse en dos variedades ópti-

camente activas por los métodos mostrados en la Pág. 243. Por otra parte, el ácido *meso* tartático es ópticamente inactivo por *compensación interna,* porque las dos mitades de la molécula simétrica tienen configuraciones opuestas; el ácido *meso,* evidentemente, no puede resolverse en los ácidos ópticamente activos.

13. Compuestos cíclicos que muestran tanto isomería óptica como geométrica. Con mucha frecuencia los compuestos cíclicos exhiben tanto isometría geométrica como óptica. Por ejemplo, los derivados disustituidos del ciclopropano pueden encontrarse como isómeros *cis* y *trans* y estos últimos es posible resolverlos en sus antípodas ópticos.



Cis, meso



Trans antípodas ópticos que se pueden resolver

14. Resolución de racematos. La separación, o resolución como a menudo se llama, de un racemato en sus formas *dextro* y *levo* puede lograrse por tres métodos que fueron desarrollados principalmente por Pasteur.[5]

14.1 *Separación química mediante la formación de diastereoisómeros.* Supongamos que se va a resolver un ácido racémico, como el ácido láctico o el tartárico, en sus antípodas ópticos. La adición de una base levorrotatoria al ácido racémico resultará en la formación de dos sales.

$$\left.\begin{matrix}\text{Acido-}dextro\\ \\ \text{Acido-}levo\end{matrix}\right\} + 2\ \text{Base-}levo \longrightarrow \left\{\begin{matrix}\text{Acido-}dextro\text{-Base-}levo\\ \\ \text{Acido-}levo\text{-Base-}levo\end{matrix}\right.$$

Se notará que las dos sales, aunque iguales en la porción básica e imágenes especulares en la porción ácida, desde un punto de vista general no son idénticas ni imágenes especulares. Son *diastereoisómeros* (Gr. *dia,* a través de) y pueden separarse por diferencias en

[5] Louis Pasteur (1822-1895), uno de los científicos más grandes del mundo, fue un estudiante de J. B. Dumas, en la Sorbona. Durante varios años enseñó química y física. Sin embargo, sus estudios de las enfermedades de la cerveza y el vino lo condujeron al campo que ahora conocemos como bacteriología.

su solubilidad. El punto que debe enfatizarse aquí es que, aunque los *antípodas ópticos,* con excepción de la dirección de la rotación del plano de luz polarizada, *tienen las mismas propiedades físicas (solubilidad, punto de ebullición, etc.), los diastereoisómeros difieren en sus propiedades físicas;* de donde, seleccionando un disolvente apropiado pueden separarse por cristalización fraccionada.

En ocasiones deben ensayarse varias bases ópticamente activas como la (−)-estricnina, (−)-brucina, (−)-quinona,[6] etc., antes de que se encuentre suficiente diferencia en las solubilidades de las sales diastereoisómeras para que sea posible separarlas rápidamente. Cuando se ha seleccionado una base apropiada, las dos sales, obtenidas a partir de la base activa y el ácido racémico, se separan por una repetida cristalización fraccionada. Después se separan individualmente los ácidos de las sales adicionándole un ácido mineral a las sales.

Acido-*dextro*-base-*levo* + HCl ⟶ Acido-*dextro* + base-*levo*·HCl
Acido-*levo*-base-*levo*- + HCl ⟶ Acido-*levo* + base-*levo*-HCl

Las bases racémicas pueden resolverse de una manera similar formando las sales diastereoisómeras con un ácido ópticamente activo. El ácido tartárico ordinario, que es el isómetro *dextrorrotatorio,* puede usarse con este propósito.

14.2 *Separación mecánica.* El método original de Pasteur para la separación de una mezcla racémica se originó en el conocimiento previo de que las formas *dextro* y *levo* de los cristales de cuarzo, se diferencian por sus caras hemiédricas que están en posiciones opuestas del cristal. Mientras estudiaba la forma cristalina del tartrato de sodio amonio preparado a partir del ácido tartárico racémico, Pasteur observó que los cristales eran de dos tipos enantiomorfos, los que

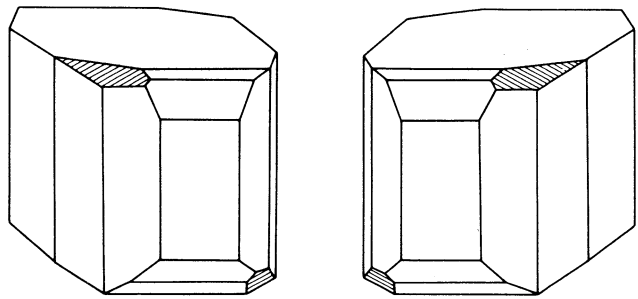


FIG. 25. Cristales asimétricos del tartrato de sodio amonio D y L

[6] Es muy difícil relacionar la actividad óptica de los alcaloides con los patrones de configuración como los D- o L-gliceraldehído. De donde sus nombres están antecedidos por un signo más o menos que indica la dirección de la rotación.

tenían caras hemiédricas en posiciones opuestas. Con unas pinzas y un lente de aumento separó los cristales en dos grupos, disolvió por separado cada uno en agua y encontró que giraban el plano de la luz polarizada en direcciones opuestas. Mezclando las soluciones reprodujo el ácido racémico inactivo inicial. Pasteur tenía sólo veintiséis años de edad en la época (1848) de este importante descubrimiento, y repitió sus experimentos en presencia del famoso cristalógrafo Biot;[7] este último proporcionó los materiales y guardó cuidadosamente las soluciones durante la cristalización, antes de aceptar que se presentara el reporte ante la Academia Francesa de Ciencias. Posteriormente se encontró que los dos tipos de cristales no se forman a temperaturas superiores a 28°C. Sólo abajo de esta temperatura los cristales mostraron disimetría. Aunque este procedimiento condujo al descubrimiento del ácido *levo*-tartárico y abrió un nuevo campo de investigación, sólo en contados casos los compuestos racémicos pueden separarse por este método.

14.3 *Resolución biológica.* En 1860 Pasteur notó que una solución racémica de tartrato de amonio en la que crecía un hongo (*Penicillium glaucum*) se había vuelto levorrotatoria. La rotación aumentó hasta que desapareció la sal *dextro* y la solución contenía sólo el *levo*-tartrato de amonio. Por este método fue posible destruir un isómero y retener el otro.

14.4 *Racemización.* El proceso opuesto al de "resolución" se conoce como racemización. Muchas sustancias ópticamente activas, ya sean dextrorrotatorias o levorrotatorias, al quedar en reposo durante algún tiempo o bajo la influencia del calor o ciertos agentes químicos, se convierten en una mezcla equimolecular de antípodas ópticas (racémica), desapareciendo el poder rotatorio.

15. Estereoquímica de las reacciones con desplazamiento nucleofílico. El mecanismo de desplazamiento por la parte posterior en las reacciones de los haluros de alquilo con bases resulta invariablemente en la inversión de la configuración. Por ejemplo, si uno de los átomos de hidrógeno en el carbono unido al cloro en la ecuación que está en la parte inferior de la Pág. 122 fuera reemplazado por un grupo alquilo apropiado, el carbono central sería asimétrico. La reacción del cloruro D con el ion oxhidrilo daría el alcohol L. El mecanismo de ionización (Pág. 122), por otra parte, conduciría a un producto predominantemente racémico.

[7] Jean-Baptiste Biot (1774-1862) fue profesor de física en el Colegio de Francia. En 1804 acompañó a Gay-Lussac en la primera ascensión en globo realizada con propósitos científicos. Estaba interesado particularmente en las investigaciones sobre la polarización de la luz y recibió la medalla Rumford de la Royal Society por este trabajo. El análisis polarimétrico de los azúcares se funda en parte de sus investigaciones fundamentales.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Explique, describa o ilustre cada uno de los siguientes términos usando fórmulas siempre que sea posible:

   (*a*) las conformaciones contrapeadas, eclipsadas y oblicuas de sustancias como el dibromuro de etileno y el *n*-butano;
   (*b*) la teoría de la tensión de Baeyer;
   (*c*) las conformaciones de *silla* y *bote* de la molécula del ciclohexano;
   (*d*) la existencia de isómeros *cis* y *trans* de decalina;
   (*e*) el uso del gliceraldehído como un estándar de configuración;
   (*f*) la existencia de oximas *syn* y *anti;*
   (*g*) el hecho de que la llamada *libre* rotación alrededor del enlace sencillo no está enteramente libre de influencias restrictivas.

2. ¿Cuáles de las siguientes sustancias puede mostrar isomería geométrica:

   (*a*) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
   (*b*) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
   (*c*) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$
   (*d*) $CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$
   (*e*) $CH_3{-}CBr{=}CBr{-}CH_3$
   (*f*) $CH_3{-}CH{=}CBr_2$?

3. ¿Si se produce buteno-2 por calentamiento del 2-bromobutano con potasa alcohólica, podría el producto ser una mezcla de los isómeros *cis* y *trans*?

4. ¿Puede corresponder el ácido no-saturado obtenido por la deshidratación del ácido β-oxibutírico, CH_3-CHOH-CH_2-COOH, a las formas *cis* y *trans* del ácido crotónico?

5. ¿En qué pueden diferir las propiedades físicas de las formas *cis* y *trans* de las de los ácidos no-saturados?

6. ¿Cómo se puede aplicar el que se haya observado isomería geométrica en los derivados de las cicloparafinas aunque no llevan enlaces olefínicos?

7. ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden ser ópticamente activos:

   (*a*) $CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_3$
   (*b*) $CH_3{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_2CH_3$
   (*c*) $CH_3{-}CHOH{-}CHOH{-}CH_3$
   (*d*) $CH_3{-}CHCl{-}CHBr{-}COOH$
   (*e*) $(CH_3)_2CBr{-}COOH$
   (*f*) $CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3)_2$
   (*g*) $C_6H_5{-}CHOH{-}COOH$
   (*h*) $C_6H_5{-}CO{-}CHOH{-}C_6H_5$
   (*i*) $C_6H_5{-}CHOH{-}C_6H_5$
   (*j*) $C_6H_5{-}CHOH{-}CHOH{-}C_6H_5$?

8. ¿Cuáles de las fórmulas dadas en la pregunta 7 pueden tener compuestos *meso*?

9. Escriba las fórmulas para todos los posibles hidrocarburos ópticamente activos de la fórmula C_8H_{18}.

10. Podrían obtenerse sustancias racémicas por cualquiera de los siguientes procesos:

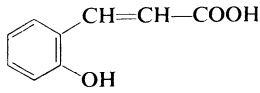
    (*a*) sustitución del bromo en el ácido propiónico,
    (*b*) oxidación del *levo* etilisopropilcarbinol hasta cetona,
    (*c*) la reacción del reactivo Grignard, como el yoduro de etilmagnesio, con la metilisopropilcetona,
    (*d*) reducción de la metiletilcetona en alcohol *sec*-butílico.

11. ¿Será posible que un ácido con la fórmula siguiente tenga isómeros *cis* y *trans* y también *dextro* y *levo*?

$$CH_3—CH=CH—CH_2—CHOH—COOH$$

12. Discuta la posibilidad de obtener un anhídrido cíclico del compuesto (*a*) y un éster cíclico (lactona) del compuesto (*b*).

(*a*) $HOOC—CH_2—CH=CH—COOH$

(*b*) 

Karl Wilhelm Scheele[1]

◆◆◆ 13

Derivados del Acido Carbónico

1. Introducción. Aunque el ácido carbónico es inestable, muchos de sus derivados orgánicos poseen un considerable grado de estabilidad y son importantes para la industria y la biología. La interrelación de estos compuestos se muestran en el Cuadro 7.

2. Acido ciánico. El ácido ciánico, el nitrilo del ácido carbónico, puede representarse por dos fórmulas tautómeras, una de las cuales a menudo se llama ácido "isociánico". El ácido es estable sólo a temperaturas inferiores a cero, por lo que su sal de potasio es la más conocida.

$$\underset{\text{Acido ciánico}}{H{-}O{-}C{\equiv}N} \rightleftharpoons \underset{\text{Acido isociánico}}{H{-}N{=}C{=}O} \qquad [:\ddot{O}:C::N:]^- \longleftrightarrow \underset{\text{Resonancia del ion cianato}}{[:\ddot{O}::C::\ddot{N}:]^-}$$

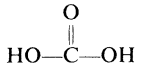
3. Cianamida cálcica. *La fijación del nitrógeno atmosférico.* La cianamida cálcica es un fertilizador importante, que se produce calentando el carburo de calcio en una atmósfera de nitrógeno y en el interior de un horno eléctrico.

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow \underset{\text{Cianamida cálcica}}{Ca{=}N{-}C{\equiv}N} + C$$

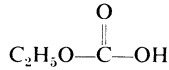
[1] Karl Wilhelm Scheele (1742-1786) descubrió el ácido úrico, la glicerina, la arsina y el ácido cianhídrico. También descubrió el oxígeno y el cloro, aunque generalmente se le da crédito a Priestley por estos descubrimientos, ya que Priestley fue el primero en publicar sus observaciones.

CUADRO 7. DERIVADOS DEL ACIDO CARBONICO

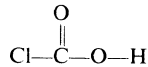
DERIVADOS MONOFUNCIONALES



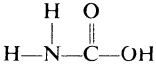
Acido carbónico
(inestable)



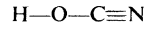
Carbonato de monoetilo
(inestable)



Acido clorocarbónico
(inestable)

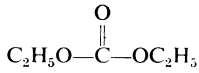


Acido carbómico
(inestable)

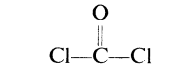


Acido ciánico
(Nitrilo del ácido carbónico)
(estable)

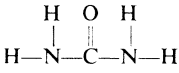
DERIVADOS DIFUNCIONALES



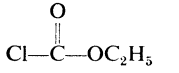
Carbonato de etilo
(p.eb. 126°)



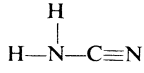
Cloruro de carbonilo
(Fósgeno)
(p.eb. 8°)



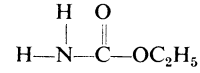
Carbamida
(Urea)
(p.f. 132°)



Clorocarbonato de etilo
(p.eb. 93°)

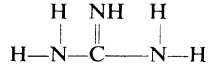


Cianamida
(p.f. 45°)



Carbamato de etilo
(uretano)
(p.f. 50°)

DERIVADOS TRIFUNCIONALES

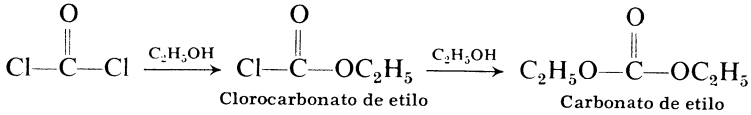


Guanidina (p.f. 50°)

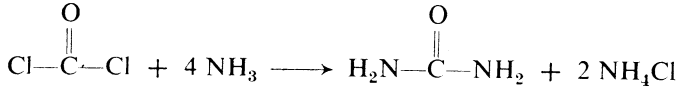
Este proceso, uno de los métodos más importantes para la fijación del nitrógeno de la atmósfera, proporciona un método para poner a disposición de las plantas en crecimiento el nitrógeno en forma de amoníaco mediante la hidrólisis de la cianamida cíclica por la humedad del suelo.

$$Ca{=}N{-}C{\equiv}N + 3\,H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2\,NH_3$$

4. Cloruro de carbonilo. Este gas, extremadamente tóxico, pero industrialmente muy útil, se conoce también como fosgeno (Gr. *phos*, luz; *gennao*, producir) se fabrica por la combinación directa del monóxido del carbono y el cloro sobre un catalizador de carbono



Clorocarbonato de etilo — Carbonato de etilo



en presencia de luz ultravioleta. Reacciona con el alcohol en dos etapas produciendo primero cloro, carbonato de etilo y finalmente carbonato de dietilo. Con el amoníaco forma urea.

5. Uretanos. El nombre "uretano" se refiere específicamente al carbamato de etilo $NH_2COOC_2H_5$, o genéricamente a todos los ésteres del ácido carbámico de fórmula general, NH_2COOR. Si ha de nombrarse cualquier éster de esta clase, que no sea el éster etílico, habrá que designarlo como carbamato de metilo, carbamato de isopropilo, etc.

Los uretanos, algunos de los cuales tienen un efecto soporífico, se preparan por la acción del amoníaco sobre los clorocarbonatos de etilo. Por reacción subsecuente con el amoníaco forman urea. Es interesante que el uretano mismo, aunque posee una estructura relativamente sencilla, tiene propiedades cancerígenas.

$$Cl{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R \xrightarrow{NH_3} H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OR \xrightarrow{NH_3} H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

UREA

La carbamida "urea" es un producto final del metabolismo de las proteínas que se elimina por la orina, en donde la descubrió Roulle, en 1773. Un adulto elimina diariamente 25-30 gramos de urea.

Conviene hacer notar que la urea no tan sólo es una sustancia de gran importancia biológica, sino también de una amplia utilidad industrial. Es uno de los componentes en la fabricación de resinas de urea-formaldehído, también se usa extensamente como un aditivo nitrogenado en los forrajes para ganado, es un fertilizante valioso y a menudo es un ingrediente de los polvos dentífricos "amoniados".

6. Preparación de la urea. La urea puede obtenerse por la acción del amoníaco sobre el carbonato de etilo o sobre el fosgeno. La síntesis de Wöhler se efectúa fácilmente adicionando una solución de sulfato de amonio a otra solución de cianato de potasio y evaporando hasta la sequedad la mezcla de las soluciones. La urea se separa entonces del sulfato de potasio con alcohol.

$$(NH_4)_2SO_4 + 2\,KOCN \longrightarrow 2\,NH_4OCN + K_2SO_4$$

$$NH_4OCN \longrightarrow NH_2CONH_2$$

La urea empleada para la fabricación industrial de las resinas de urea formaldehído se prepara por la reacción del anhídrido carbónico y el amoníaco a presión elevada.

$$CO_2 + 2\,NH_3 \xrightarrow[180\text{–}200^\circ]{2\,800\text{–}3\,000\ lb/plg^2} H_2N{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}NH_2 + H_2O$$

7. Reacciones de la urea. La urea es la amida del ácido carbónico, y la mayoría de sus reacciones se parecen a las de otras amidas de ácido (véase acetamida, Pág. 245).

7.1 *Basicidad.* La urea es una base muy débil y forma sales sólo con un equivalente de ácido. El nitrato de urea, $[(NH_2)_2C{=}OH]^+[NO_3]^-$, en contraste con la mayoría de los nitratos, es poco soluble en el agua.

7.2 *Hidrólisis.* Como otras amidas, la urea se hidroliza en soluciones ácidas o alcalinas calientes.

$$H_2N{-}CO{-}NH_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + 2\,NH_3$$

El amoníaco producido por la hidrólisis de la urea puede separarse por destilación de la solución alcalina y titulación con un ácido valorado, dando así la cantidad de urea que hay en determinada muestra de material.

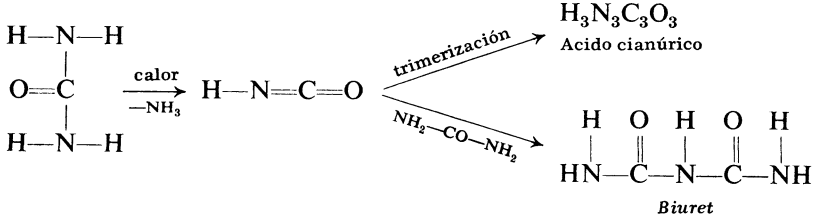
7.3 *Liberación de nitrógeno.* La urea reacciona con el ácido nitroso y con las sales de los hipohalo ácidos (generalmente hipobromito de sodio) con desprendimiento de nitrógeno.

$$H_2N{-}CO{-}NH_2 + 2\,HNO_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 3\,H_2O + CO_2$$

$$H_2N{-}CO{-}NH_2 + 3\,NaOBr + 2\,NaOH \longrightarrow 3\,NaBr + Na_2CO_3 + 3\,H_2O + N_2$$

Las dos reacciones antes citadas son utilizadas para la determinación de la urea. El anhídrido carbónico se absorbe en un álcali, y el volumen del nitrógeno desprendido puede tomarse como una medida de la cantidad de urea presente en la muestra original. Debe observarse que en la primera ecuación se desprenden dos moles de nitrógeno, pero sólo uno en la segunda.

7.4 *Acción del calor sobre la urea.* Cuando los cristales de urea se calientan por encima de su punto de fusión, se desprende amoníaco y se obtiene una mezcla de *biuret* y ácido cianúrico.

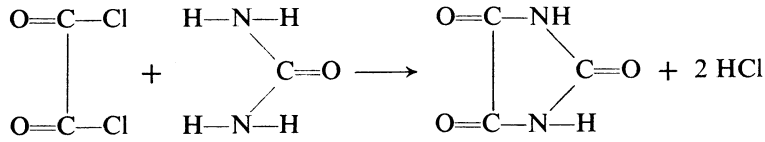


El *biuret* puede separarse del ácido cianúrico debido a su mayor solubilidad en el agua. Una solución alcalina de *biuret* da una coloración violeta al agregarle una gota de solución de sulfato cúprico (reacción de *biuret*).

UREIDOS

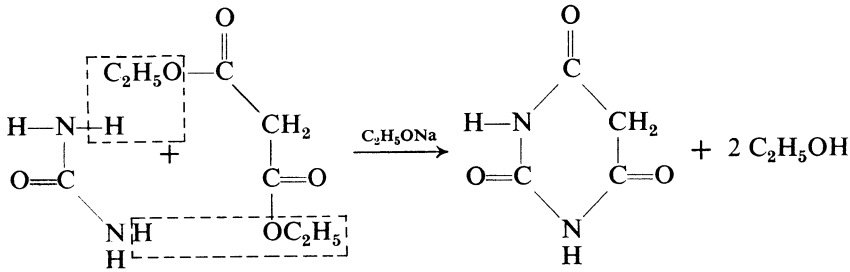
8. Ureídos monocíclicos. La urea reacciona con los cloruros o ésteres de los ácidos dicarboxílicos formando derivados de acilo cíclicos que pertenecen a la clase de las amidas.

8.1 *Oxalilurea.* Este compuesto, también conocido como "ácido parabánico" y que contiene un anillo de cinco miembros, puede obtenerse por la acción del cloruro de oxalilo sobre la urea.



Cloruro de oxalilo — Oxalilurea (Acido parabánico)

8.2 *Malonil urea, ácido barbitúrico.* La condensación de la urea con el malonato de dietilo en presencia de etóxido de sodio forma la malonil urea, la cual es más conocida por el nombre de "ácido barbitúrico".[2]



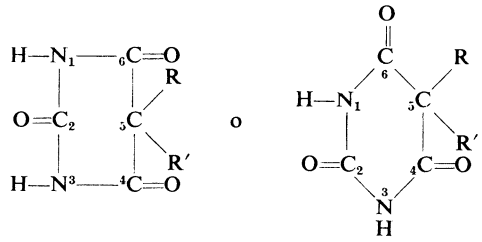
Malonato de dietilo — Malonilurea (Acido barbitúrico)

Si los dos átomos de hidrógeno del carbono central de la molécula del malonato de dietilo se sustituyen por los grupos R y R' (véase la Pág. 228), el producto obtenido por la reacción con la urea frecuentemente es una útil droga hipnótica (de los llamados barbituratos). Las fórmulas de dichos compuestos, y de las pirimidinas en general, pueden representarse por fórmulas hexagonales o rec-

[2] Los nombres de "ácido barbitúrico" y "ácido parabánico" no tienen ninguna relación con la estructura de los compuestos que representan, y su origen es muy oscuro. Una corta e interesante discusión sobre el origen de estos nombres ha sido dada por el profesor James Kendall en *J. Chem. Educ.*, 23 (1946), 2.

tangulares; la estructura anular realmente es hexagonal, aunque la relación de los compuestos con la urea se enfatiza mediante el uso de un patrón rectangular.

UNOS CUANTOS BARBITURATOS



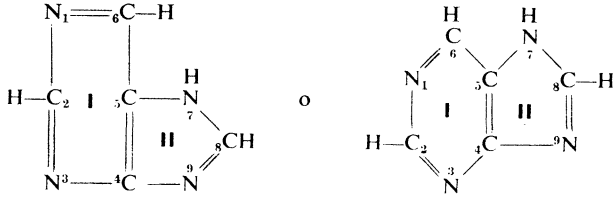
R	*R'*	*Nombre de la droga*
Etil	Etil	Barbital
Etil	Fenil	Fenobarbital
Etil	Isoamil	Amital

El grupo (—CO—NH—CO) imparte una acidez característica al átomo del hidrógeno del grupo NH y hace posible que estos compuestos formen sales solubles de sodio. De donde resulta que las casas farmacéuticas venden tanto barbital como barbital sódico, etc.

PURINAS

Las purinas comprenden una serie de productos obtenidos por hidrólisis de los ácidos nucleicos que se encuentran en las nucleoproteínas de las células animales y vegetales. Aunque de orígenes muy diversos, estos compuestos están muy relacionados estructuralmente, ya que derivan de una sustancia común, la purina. Los compuestos cíclicos que tienen la estructura del anillo I en la siguiente fórmula de la purina se conocen como "pirimidinas"; aquellos que tienen la estructura del anillo II se llaman "imidazoles". La purina es un sistema de anillos condensados en el que los núcleos de la pirimidina y el imidazol tienen dos átomos de carbono comunes.

ALGUNAS PURINAS COMUNES



Nombre	*Grupo en la posición 2*	*Grupo en la posición 6*
Purina	H	H
Adenina	H	NH_2
Hipoxantina	H	OH
6-Mercaptopurina	H	SH
2,6-Diaminopurina	NH_2	NH_2
Guanina	NH_2	OH
Xantina	OH	OH

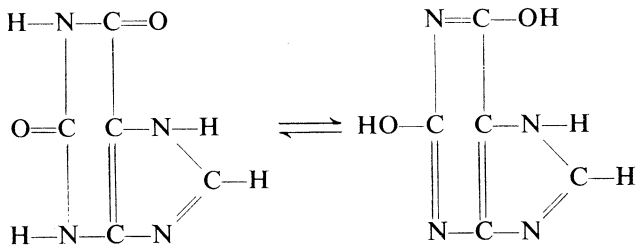
9. Las purinas como agentes quimoterapéuticos para la leucemia. Aunque no se conoce un agente curativo para la leucemia, el uso de la 6-mercaptopurina o 2,6-diaminopurina, algunas veces junto con otras drogas, frecuentemente prolonga la vida de las víctimas de la leucemia durante varios meses o aun años.

10. Adenina. La adenina, 6-aminopurina, está distribuida extensamente en los reinos vegetal y animal. Usualmente se obtiene a partir del páncreas del ganado. El ácido nitroso, como es de suponerse, sustituye al grupo amino por oxhidrilo y así produce la 6-oxipurina, hipoxantina.

11. Hipoxantina. La hipoxantina, 6-oxipurina, se encuentra junto con la xantina y otras purinas en los extractos de té, extractos de hígado, sangre, orina, cebada, remolacha y muchos otros productos animales y vegetales. Es anfotérica y forma sales con ácidos y con bases.

12. Guanina. La guanina, 2-amino-6-oxipurina, se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza, siendo particularmente abundante en el guano.[3] El ácido nitroso convierte a la guanina en xantina con desprendimiento de nitrógeno.

13. Xantina. La xantina, 2,6-dioxipurina, se encuentra en la sangre y las secreciones de animales, así como en muchas plantas. Debido a su poca solubilidad en el agua, frecuentemente se le encuentra en los cálculos urinarios. Se disuelve en soluciones alcalinas diluidas, de donde se reprecipita por la adición de ácidos minerales.



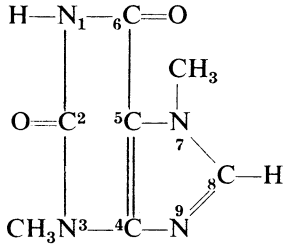
Fórmula ceto Fórmula dienol

Fórmulas tautómeras para la xantina

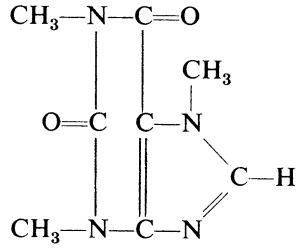
[3] Guano (de la palabra peruana *huanu*, estiércol), es el excremento de las aves marinas y se encuentra formando grandes depósitos en ciertas islas de las costas del Perú. Tiene un gran mercado como fertilizante.

14. Teobromina. La teobromina, 3,7-dimetilxantina, se encuentra en el chocolate, no contiene bromo, sino que debe su nombre a la fuente vegetal de donde se extraen las semillas del cacao (*Theobroma cacao;* Gr., *theos,* dios; *broma,* alimento).

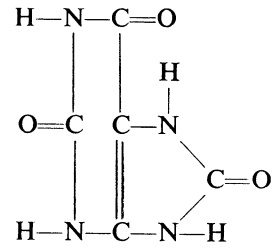
15. Cafeína. La cafeína, 1,3,7-trimetilxantina, o teína, sólo se ha encontrado en los vegetales en una proporción de 0.8-1.7 por ciento en las semillas del café, 0.1 a 0.8 por ciento en las semillas del cacao y 2-5 por ciento en el té. La mayor parte de la cafeína se obtiene del polvo de té o por descafeinización del café.



Teobromina
(3,7-Dimetilxantina)



Cafeína
(1,3,7-Trimetilxantina)

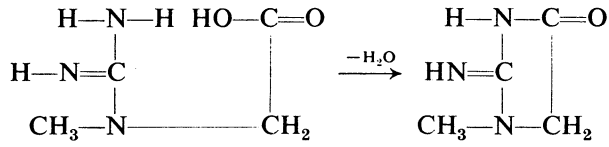


Acido úrico (forma ceto)

16. Acido úrico. El ácido úrico 2,6,8-trioxipurina, fue la primera de las purinas que se descubrió, siendo reconocida independientemente por Scheele y Bergmann en 1776 como un ingrediente de los cálculos urinarios. En condiciones normales la cantidad de ácido úrico que se encuentra en el cuerpo humano es muy pequeña; en la sangre sólo hay vestigios y se elimina por la orina en pequeñas cantidades. Los pájaros y los reptiles excretan grandes cantidades de ácido úrico y este excremento, particularmente el guano, constituye la principal fuente del ácido.

En las soluciones alcalinas diluidas el ácido úrico se disuelve como sal monosódica, la cual puede convertirse en la sal disódica con un álcali concentrado. La adición de ácidos minerales o anhídrido carbónico precipita el ácido úrico.

17. Creatina. La creatina, o ácido metilguanidinoacético, y su anhídrido, la creatinina, son sustancias de importancia fisiológica. La creatina fue descubierta por Chevreul en el extracto de carne (Gr. *kreas,* carne) en 1834. Se encuentra particularmente en los fluidos de los músculos y fue investigada cuidadosamente por Liebig en 1847. La creatinina probablemente se forma en los tejidos por la pérdida de una molécula de agua de la creatina.



Creatina
Acido metilguanidinacético

Creatinina

La creatinina es un constituyente normal de la orina humana, hallándose presente en una proporción hasta de 0.25 por ciento. La creatinina es una base fuerte y desprende amoníaco al tratar con ella las sales de amonio. Es más soluble que la creatina tanto en agua como en alcohol.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Sugiera una síntesis de la urea a partir de sustancias.

2. Escriba las ecuaciones que muestren la síntesis de cada uno de los siguientes compuestos:

   (*a*) clorocarbonato de etilo
   (*b*) uretano
   (*c*) ácido barbitúrico
   (*d*) ácido cianúrico
   (*e*) *biuret*
   (*f*) ácido parabánico.

3. Escriba las fórmulas para las siguientes sustancias:

   (*a*) ácido 5,5-dietilbarbitúrico
   (*b*) ácido 5-etil-5-isoamilbarbitúrico
   (*c*) 2-amino-6-oxipurina
   (*d*) 2,6,8-trioxipurina
   (*e*) 3,7-dimetilxantina.

4. Cinco mililitros de una solución de urea desprendieron 37.2 ml de nitrógeno (T.P.E.) al ser tratados con nitrito de sodio y ácido clorhídrico diluido. Calcular la concentración de la solución de urea expresada en gramos de urea por litros de solución.

5. Cuando se trata con una solución alcalina de hipobromito de sodio una solución que contiene 0.15 g de urea, ¿qué volumen de nitrógeno se liberará medido sobre agua a 20° y a una presión barométrica de 740 mm? La presión de vapor del agua a 20° es 17.4 mm.

6. Se destiló el amoníaco liberado al hidrolizar un gramo de urea con una solución alcalina, recogiéndose en una solución 0.500N de ácido. ¿Qué volumen de la solución ácida fue neutralizado por el amoníaco?

7. Escriba las principales estructuras de resonancia que contribuyen en cada uno de los siguientes compuestos:

   (*a*) Urea
   (*b*) el ácido conjugado de la urea
   (*c*) guanidina
   (*d*) el ácido conjugado de la guanidina
   (*e*) pirimidina.

August Wilhelm von Hofmann[1]

◆◆◆ 14

Compuestos Nitrogenados

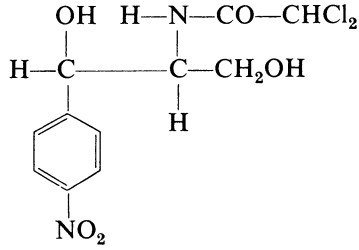
Los compuestos orgánicos nitrogenados se pueden dividir en dos clases principales —los compuestos nitrados y las aminas—. Como muchas aminas se forman a partir de compuestos nitrados, conviene discutir estas dos clases de sustancias en el mismo capítulo, tratando primero los compuestos nitrados y luego continuando con las aminas.

COMPUESTOS NITRO

1. Introducción. Aunque algunos de los nitroalcanos han llegado a ser importantes sustancias industriales, los compuestos nitrados aromáticos, debido a que comparativamente se preparan con más facilidad, son generalmente más interesantes y valiosos que los alifáticos. Estos compuestos se nombran fácilmente colocando el prefijo "nitro" antes del nombre del hidrocarburo al cual está unido el gru-

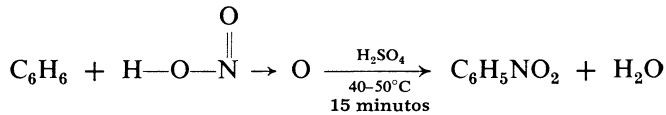
[1] August Wilhelm von Hofmann (1818-1892), químico alemán, fue otro de los científicos destacados que estudiaron con Liebig. Fue el primer director del Royal College of Chemistry de Londres (1845), y posteriormente director del Laboratorio de la Universidad de Berlín. En 1868 fundó la Sociedad de Químicos Alemanes. Su principal campo de investigación fueron las aminas alifáticas y aromáticas. Véase "Hofmann Memorial Lecture", *Trans. J. Chem. Soc.* (Londres), Pág. 575, 1896.

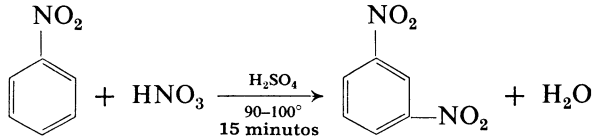
po. Por ejemplo, nitrometano, nitroetano 1-nitropropano, nitrobenceno y 1-nitronaftaleno son los nombres de algunos de los compuestos de esta clase más comunes. Con excepción del importante antibiótico "cloranfenicol" (cloromicetina), que tiene actividad en contra de todas las rickettsias conocidas que son causantes de enfermedades en el hombre y tiene un valor especial en el tratamiento de la fiebre tifoidea, no se han encontrado otros compuestos nitrados en la naturaleza.



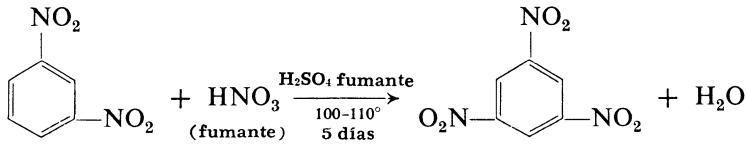
Cloranfenicol
(Cloromicetina)

2. Preparación. La producción de nitroalcanos por tratamiento de los alcanos con ácido nítrico a temperaturas elevadas se mencionó anteriormente (Pág. 62). La preparación de compuestos nitrados aromáticos por la nitración, bajo condiciones relativamente moderadas de compuestos aromáticos, también ha sido discutida (Págs. 104 y 106). Es instructivo observar las diferencias en las condiciones requeridas para la introducción sucesiva de grupos nitro en el anillo





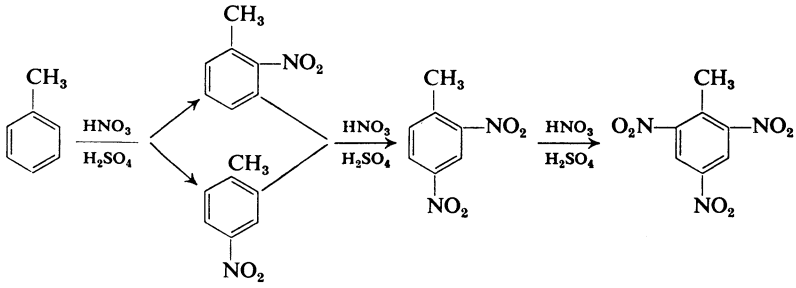
m-Dinitrobenceno



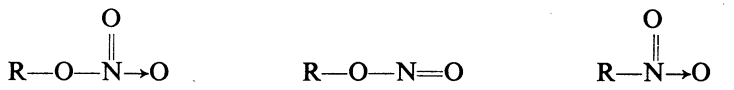
1,3,5-Trinitrobenceno

del benceno. Estos datos ilustran la desactivación hacia una posterior sustitución electrofílica, causada por la presencia de sustituyentes que orientan a *meta* y que separan electrones del anillo del benceno.

Un aspecto práctico de esta situación se puede ver en la preparación de T.N.T. Por nitración progresiva de tolueno se obtiene primero el mono, luego el di- y finalmente el trinitrotolueno. Cada paso sucesivo requiere una mayor concentración del agente nitrante que la usada en la operación anterior, acostumbrándose el uso de la mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico ("ácido agotado") que queda como residuo en la producción del trinitrotolueno para la fabricación del mono o dinitrotolueno.



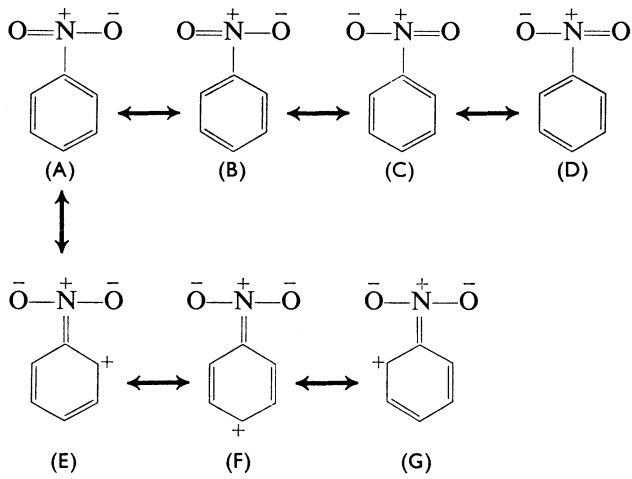
3. Estructura. El átomo de nitrógeno de un compuesto nitrado tiene el mismo carácter típico de su valencia en el ácido nítrico y en los nitratos, pero está unido directamente a un átomo de carbono, no a través de un átomo de oxígeno intermedio. Los nitratos y nitritos de alquilo son ésteres y pueden hidrolizarse fácilmente hasta alcoholes y ácidos nítrico y nitroso. Por otra parte, los compuestos nitro no son hidrolizables.



Los nitratos, nitritos y compuestos nitro pertenecen a tres clases bien separadas e identificadas de sustancias que no deben confundirse entre sí.

4. La resonancia en el nitrobenceno. Las principales estructuras de resonancia del nitrobenceno se muestran al principio de la página siguiente.

Aunque las estructuras E-G, debido a su mayor grado de separación de la carga electrónica no aportan una contribución considerable al estado de la molécula en comparación con las estructuras A-D,

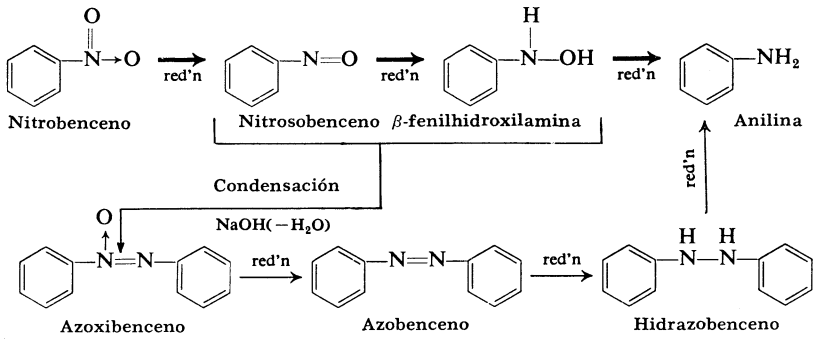


sin embargo, son importantes porque ayudan a determinar las propiedades del nitrobenceno. El momento dipolar del nitrobenceno es grande (3.95 D), con el centro de la carga positiva en el anillo y el centro de la carga negativa en el grupo nitro. La naturaleza relativamente positiva del anillo hace que las reacciones de sustitución electrofílica ocurran con más lentitud con el nitrobenceno que con el benceno; además puede explicarse la orientación *meta* basándose en que los carbones *meta* tienen mayor densidad electrónica que los átomos de carbono *orto* y *para*, aunque todos los carbonos del anillo están relativamente desprovistos de electrones. Una explicación más precisa de los efectos orientadores se encuentra en la Pág. 320.

5. Productos de reducción del nitrobenceno. Una de las propiedades más importantes de los compuestos nitrados aromáticos se refiere a su reducción hasta aminas. Sin embargo, colocados entre los compuestos nitrados y sus aminas derivadas está una serie de productos intermedios que pueden obtenerse mediante la selección apropiada de los agentes reductores. Por ejemplo, la reducción del nitrobenceno con polvo de zinc y cloruro de amonio produce la β-fenilhidroxilamina, un sólido incoloro de p.f. 81°. El *azoxibenceno*, una sustancia cristalina amarilla que funde a 36°, usualmente se prepara en el laboratorio por reducción del nitrobenceno con arsenito de sodio. El *azobenceno* es un compuesto cristalino de color rojo que puede prepararse calentando el nitrobenceno con zinc en polvo, hidróxido de sodio y metanol. El *hidrazobenceno*, una sustancia incolora que funde a 131°, se produce por reducción del nitrobenceno con zinc en polvo y una solución más concentrada de hidróxido de sodio que la usada en la producción del azobenceno. El producto

final de la serie de reducciones es la anilina, y la preparación de este importante compuesto se discute en la Pág. 310. Aunque indudablemente se forma el nitrosobenceno como un compuesto intermedio en la preparación a partir del nitrobenceno de cualquiera de los productos antes citados, se le prepara más convenientemente por oxidación de la β-fenilhidroxilamina con dicromato de sodio en presencia de ácido sulfúrico. Esta serie de productos de reducción del nitrobenceno se muestra en el Cuadro 8.

CUADRO 8. PRODUCTOS DE REDUCCION DEL NITROBENCENO



Las flechas gruesas indican que las sustancias de la fila superior son los principales productos de reducción. En solución alcalina el nitrosobenceno y la β-fenilhidroxilamina experimentan una condensación y producen el azoxibenceno, el cual, a su vez, puede reducirse sucesivamente a azobenceno, hidrazobenceno y finalmente (sobre todo en soluciones ácidas) a anilina. Las sustancias de la fila inferior son producidas por la acción de agentes reductores alcalinos y se consideran como productos secundarios o indirectos de la reducción de un compuesto nitro.

AMINAS

La existencia de las alquilaminas, o alcoholes bases como se les llamó entonces, fue predicha por Liebig, en 1842. Poco después (1849) Wurtz[2] y Hofmann[3] en forma independiente lograron producir las aminas.

[2] Véase pie en la Pág. 41.

[3] Véase pie en la Pág. 303.

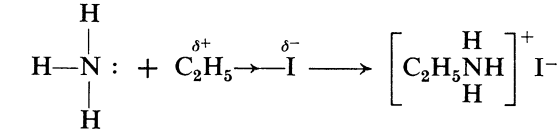
6. Clases de aminas. Las aminas pueden considerarse como derivados del amoníaco en el que sustituyen uno, dos o los tres átomos de hidrógeno por grupos alquilo o arilo. Así son posibles tres clases de aminas: primarias, secundarias y terciarias.

RNH_2	R_2NH	R_3N
Amina primaria	Amina secundaria	Amina terciaria

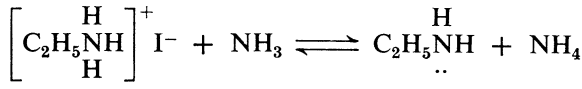
7. Fórmulas y nomenclatura. La mayoría de las aminas alifáticas y algunas aromáticas pueden nombrarse por la adición de la palabra *amina,* como subfijo, al nombre del grupo (o grupos) de hidrocarburo al cual está unido el grupo amino, o designando la posición del grupo amino sobre la cadena del hidrocarburo mediante un número. La más sencilla de las aminas aromáticas se llama anilina, un nombre derivado del hecho de que esta amina se obtuvo por primera vez (1826) en la destilación destructiva del índigo con cal (español *añil,* índigo). La lista de nombres y fórmulas mostradas en el Cuadro 9 ejemplifica con más precisión la nomenclatura de las aminas.

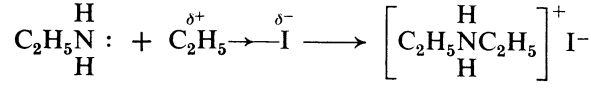
8. Preparación. Las aminas pueden obtenerse por numerosos métodos, de los cuales solamente cinco se pueden presentar aquí.

8.1 *Reacciones de haluros de alquilo con amoníaco.* Hofmann (1849) encontró que se podía obtener una mezcla de aminas mediante la reacción de haluros de alquilo con amoníaco. La reacción se lleva a cabo calentando los materiales en un tubo de vidrio cerrado o en un autoclave. El exceso de amoníaco libera parcialmente la etilamina como una base libre, la cual forma una amina secundaria al reaccionar con otra molécula de yoduro de etilo.



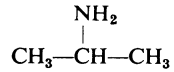
Yoduro de etilamonio
(Yodhidrato de etilamina)



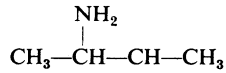


Yoduro de dietilamonio
(Yodhidrato de dietilamina)

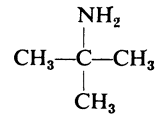
CUADRO 9. FORMULAS Y NOMBRES DE LAS AMINAS



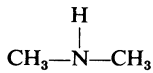
Isopropilamina
2-aminopropano
(Primaria)



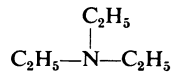
sec-Butilamina
2-aminobutano
(Primaria)



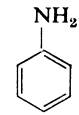
ter-butilamina
2-Metil-2-aminopropano
(Primaria)



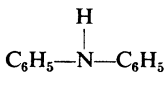
Dimetilamina
(Secundaria)



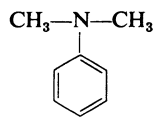
Trietilamina
(Terciaria)



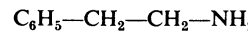
Anilina
(Primaria)



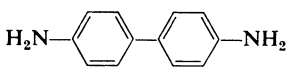
Difenilamina
(Secundaria)



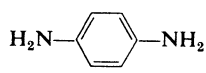
Dimetilanilina
(Terciaria)



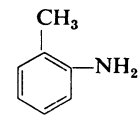
β-feniletilamina
(Primaria)



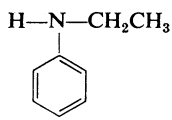
Bencidina
(Primaria)



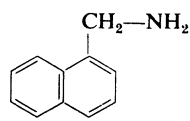
p-Fenilendiamina
(Primaria)



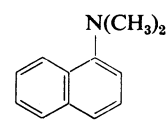
o-Toluidina
(Primaria)



N-Etilanilina

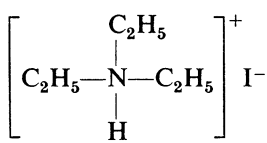


1-Aminometilnaftaleno

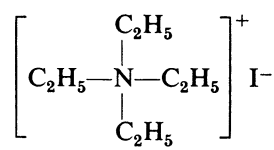


N,N-Dimetil-1-
naftilamina

Si se continúa la reacción con yoduro de etilo, se forma el yoduro de trietilamonio y una sal cuaternaria de amonio, el yoduro de tetraetilamonio. Si se desea obtener la amina primaria con un rendimiento satisfactorio, hay que usar un exceso muy grande de amoníaco en la reacción de Hofmann.



Yoduro de trietilamonio
(Yodhidrato de trietilamina)

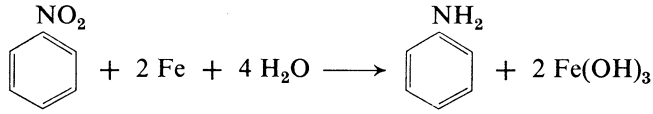


Yoduro de tetraetilamonio
(sal cuaternaria de amonio)

El mismo tipo de reacción puede usarse para preparar aminas aromáticas a partir de haluros de arilo, pero, por las razones dadas en la Pág. 127, se requieren temperaturas de reacción mucho más elevadas. En el proceso Dow para la fabricación de la anilina, se calienta el clorobenceno con amoníaco a 250-300°. La presión alcanzada en el interior del recipiente de reacción puede llegar a ser tan alta como 350 kg/cm².

$$C_6H_5Cl + 2\,NH_3 \xrightarrow{Cu} C_6H_5NH_2 + NH_4Cl$$

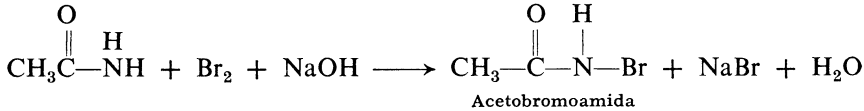
8.2 *Reducción de compuestos nitrados.* La anilina se obtiene por la reducción del nitrobenceno. En el laboratorio, con frecuencia, se usa el estaño con ácido clorhídrico como agente reductor, pero para propósitos comerciales, se prefieren los reactivos más económicos como el hierro y el agua conteniendo un poco de sulfato ferroso o cloruro férrico.



En forma similar se pueden obtener otras aminas aromáticas. Aun los nitroalcanos, como el nitrometano, pueden reducirse a aminas primarias por la acción del vapor de agua sobre el hierro pulverizado en presencia de un poco de ácido clorhídrico.

$$4\,CH_3NO_2 + 9\,Fe + 4\,H_2O \longrightarrow 4\,CH_3NH_2 + 3\,Fe_3O_4$$

8.3 *La reacción del hipobromito de Hofmann.* Uno de los métodos más comunes que se emplean en los laboratorios para la preparación de una amina es el desarrollado por Hofmann (1881) y conocido como la "reacción de degradación de Hofmann" (o reacción del hipobromito de Hofmann). El proceso consiste en la acción del bromo sobre una solución alcalina de la amida de un ácido carboxílico, y da lugar a la producción de una amina que contiene un átomo de carbono menos que los presentes en la amida. La reacción comprende varios pasos y, de hecho, se pueden aislar dos productos intermedios, que son una bromoamida y un isocianato de alquilo. La bromoamida se forma en álcali diluido según la siguiente reacción:



Cuando se calienta la acetobromoamida con álcali más concentrado hay una pérdida de ácido bromhídrico y una transposición con formación de isocianato de metilo, el cual se hidroliza fácilmente hasta metilamina.

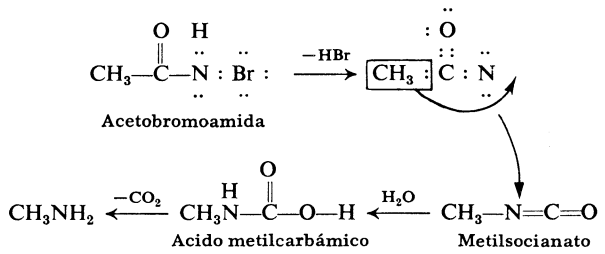


TABLA 18. CONSTANTES FISICAS DE LA AMINAS

Nombre	Fórmula	P.EB.	Densidad	K_{Base} a 25°C
Amoníaco	NH_3	−33.4	——	1.8×10^{-5}
Metilamina	CH_3NH_2	−6.5	0.699^{-11}	5.0×10^{-4}
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	7.4	0.680°	7.4×10^{-4}
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	3.5	0.662^{-5}	7.4×10^{-5}
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	16.6	0.689^{15}	5.6×10^{-4}
Dimetiletilamina	$C_2H_5N(CH_3)_2$	37.5		
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	56.0	0.711	1.26×10^{-3}
Trietilamina	$(C_2H_5)_3N$	89.5	0.728	6.4×10^{-4}
Etilendiamina	$NH_2(CH_2)_2NH_2$	117.	0.892	8.5×10^{-5}
Etanolamina	$HOCH_2CH_2NH_2$	171.	1.022	
Dietanolamina	$(HOCH_2CH_2)_2NH$	270.	1.096	
Trietanolamina	$(HOCH_2CH_2)_3N$	278.	1.124	
Anilina	$C_6H_5NH_2$	184.4	1.022	5.4×10^{-10}
Toluidina (*o*)	$CH_3C_6H_4NH_2$ (*o*)	200.7	0.998	3.3×10^{-10}
Toluidina (*m*)	$CH_3C_6H_4NH_2$ (*m*)	203.3	0.989	6×10^{-10}
Toluidina (*p*)	$CH_3C_6H_4NH_2$ (*p*)	p.f. 44	1.046	2.07×10^{-9}
Dimetilanilina	$C_6H_5N(CH_3)_2$	193.5	0.956	2.42×10^{-10}
Difenilamina	$(C_6H_5)_2NH$	p.f. 53		
Fenilendiamina (*p*)	$NH_2C_6H_4NH_2$ (*p*)	139.7		
Nitroanilina (*p*)	$NO_2C_6H_4NH_2$ (*p*)	147.		1.3×10^{-12}

8.4 *Reducción de nitrilos.* La reducción de un nitrilo de alquilo (cianuro de alquilo o arilo) satura el triple enlace y produce una amina primaria.

$$R{-}C{\equiv}N + 2\,H_2 \xrightarrow{Ni} RCH_2NH_2$$

8.5 *Reducción de amidas con hidruro de litio aluminio.* El potente y muy versátil agente reductor, hidruro de litio aluminio, puede usarse para convertir amidas a aminas.

$$R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}NH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2NH_2$$

$$R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}NHR \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2{-}NHR$$

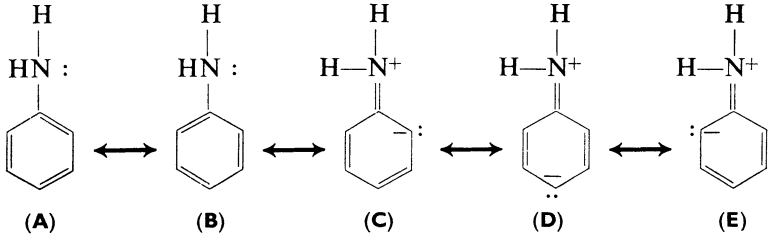
$$R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}NR_2 \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2{-}NR_2$$

9. Propiedades físicas de las aminas. Los miembros inferiores de la familia de las aminas son gases muy solubles en el agua. Los de tres a once átomos de carbono por molécula (excepto la trimetilamina) son líquidos a la temperatura ambiente. La laurilamina y los homólogos superiores son sólidos. Los puntos de ebullición de las aminas (RNH_2) son menores que los de los alcoholes correspondientes (ROH). El átomo de nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, y el enlace de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno de dos moléculas de amina se produce con menos frecuencia que entre los alcoholes. Sin embargo, es interesante notar que hay poca diferencia entre los puntos de ebullición del fenol y la anilina. La interacción de la resonancia entre los grupos funcionales y el anillo aromático sirve para incrementar la electronegatividad tanto del grupo amino de la anilina como la del grupo oxhidrilo del fenol, y evidentemente la magnitud del enlace de hidrógeno es aproximadamente el mismo en ambas sustancias.

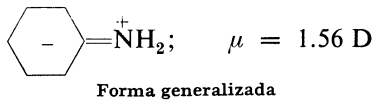
10. Estructura. El par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno es la clave para explicar las propiedades de las aminas. El átomo de nitrógeno puede compartir por donación este par de electrones a otros átomos que pueden ser relativamente "pobres en electrones". En otras palabras, las aminas son bases y tienden a experimentar reacciones con los centros ácidos de otras moléculas, tales como los iones hidrógeno y los átomos de carbono que poseen una baja densidad electrónica debido a la acción de un efecto inductivo (por ejemplo, el carbono unido a un halógeno de los haluros de alquilo) o un efecto de resonancia (por ejemplo, el átomo de

carbono del carbonilo de los aldehídos, cloruros de acilo, etc.).

El par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno de una amina aromática también puede entrar en interacción de resonancia con los electrones no-saturados del anillo aromático. Por ejemplo, la anilina puede describirse como un híbrido de resonancia al que contribuyen las siguientes estructuras.



(A) (B) (C) (D) (E)

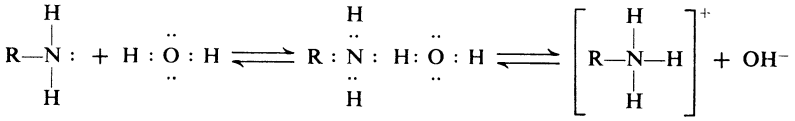


$\mu = 1.56$ D

Forma generalizada

11. Naturaleza básica de las aminas. Las aminas son la única clase de los compuestos orgánicos ordinarios lo suficientemente básica para formar sales con las soluciones diluidas de los ácidos minerales. Aun con ácidos muy débiles, por ejemplo, el agua, reaccionan las aminas en una forma clara.

11.1 *Reacción con el agua.* Las aminas se combinan con el agua de una manera reversible mediante los enlaces de hidrógeno, dando derivados sustituidos del hidróxido de amonio. Cuando se hierve una solución acuosa de una amina, se descompone el hidrato y la amina destila. La amina y el agua se combinan de nuevo en



el destilado. Se observará que esta conducta es exactamente comparable a la del amoníaco.

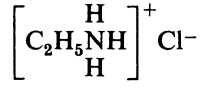
La fuerza básica de una amina se expresa en términos de la constante de ionización, K_B, cuyo valor puede calcularse de acuerdo con la ecuación:

$$K_B = \frac{\text{Concentración del ion oxhidrilo} \times \text{concentración del catión}}{\text{Concentración de la amina libre (solvatada)}}$$

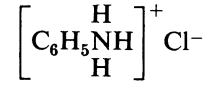
En la Tabla 18 se dan los valores de K_B, así como otras constantes físicas de numerosas aminas. Conviene notar que las aminas alifá-

ticas son bases más fuertes que las aminas aromáticas. Para explicar este hecho hay que considerar que las aminas aromáticas, a diferencia de las alifáticas, pierden una porción de su energía de resonancia al aceptar un protón para formar el ácido conjugado (las estructuras análogas a C, D y E, §10, no pueden contribuir a la resonancia del ácido conjugado de la anilina). Ya que las moléculas tienden a experimentar reacciones de tal manera que ganen o conserven energía de resonancia; es fácil comprender que una amina aromática sea más renuente a agregar un protón que una amina alifática.

11.2 *Formación de sales.* Los ácidos y las aminas forman sales sustituidas de amonio. La etilamina y la anilina, como ejemplos típicos de las aminas alifáticas y aromáticas, se combinan con el ácido clorhídrico formando el cloruro de etilamonio (clorhidrato de etilamina) y cloruro de anilinio (clorhidrato de anilina), respectivamente.



Cloruro de etilamonio
(Clorhidrato de etilamina)



Cloruro de anilinio
(Clorhidrato de anilina)

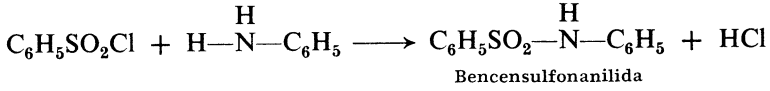
11.3 *Titulación.* Se puede determinar la cantidad de una amina que hay en una solución, titulándola con un ácido estándar. Se puede observar en las fórmulas anteriores que un mol de una amina simple se combina con un equivalente del ácido.

12. Pruebas cualitativas. Se han desarrollado numerosas reacciones sencillas caracterizadas por un cambio de color, desprendimiento de un gas, o formación de un precipitado para distinguir las aminas de otras clases de compuestos orgánicos y para diferenciar entre sí los diferentes tipos de aminas.

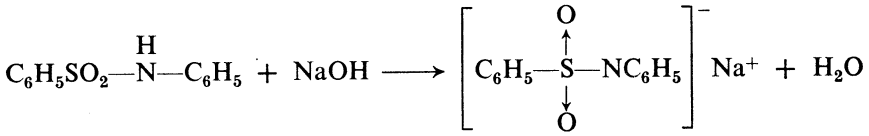
12.1 *Tornasol.* Como las aminas son básicas y reaccionan con el agua incrementando la concentración de iones oxhidrilo, y como las aminas son la única clase importante de los compuestos orgánicos que muestra este comportamiento, un trozo de papel rojo de tornasol se puede usar para distinguir las aminas que sean lo suficientemente solubles en el agua de otros tipos de compuestos.

12.2 *Solubilidad en ácido mineral diluido.* Las aminas que son insolubles en el agua, generalmente se disuelven en una solución al 5% de ácido clorhídrico. En realidad, se forma el clorhidrato de la amina, y esta sal es la que resulta soluble en el medio acuoso. La amina libre precipita cuando se neutraliza la solución de ácido clorhídrico.

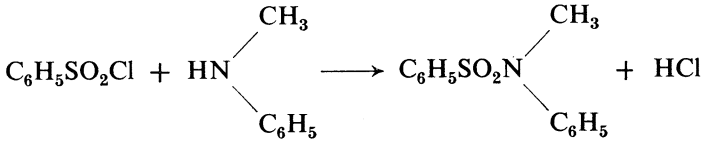
12.3 *Prueba de Hinsberg.* Las dos pruebas antes citadas son útiles para distinguir las aminas de otras clases de compuestos orgánicos. Por otra parte, la reacción de Hinsberg sirve para distinguir entre sí las aminas primarias, secundarias y terciarias. El cloruro de bencensulfonilo produce amidas con las aminas primarias que son solubles en álcali.



Bencensulfonanilida

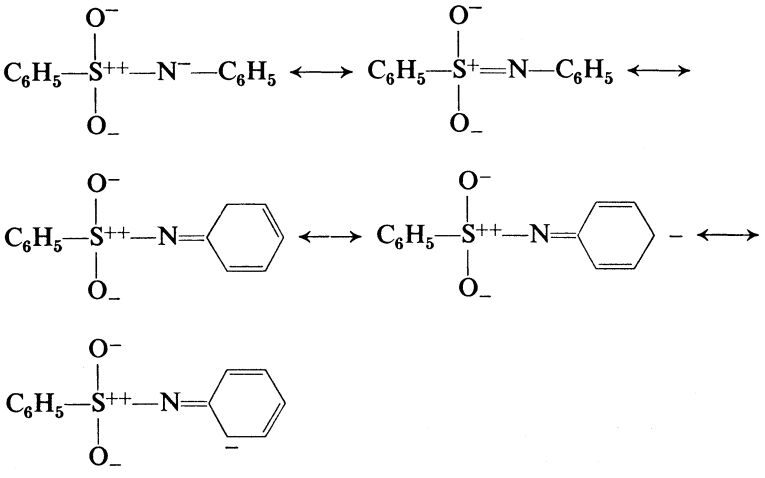


Las aminas secundarias reaccionan con el cloruro de bencensulfonilo, pero la sulfonamida distribuida que se forma no tiene hidrógeno sustituible, por lo que no es soluble en álcali. Las aminas terciarias no pueden reaccionar con el cloruro de bencensulfonilo.



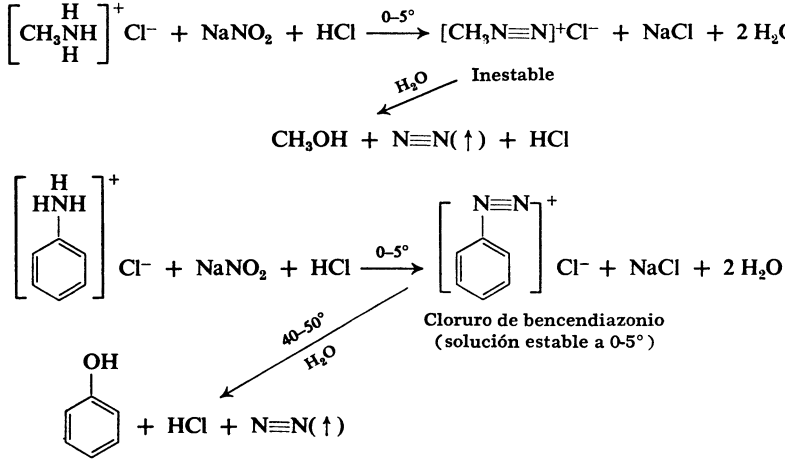
Monometilanilina

Las sulfonamidas primarias son solubles en álcali porque el anión posee mayor energía de resonancia que la sustancia fundamental. Por ejemplo, las siguientes estructuras de resonancia con-



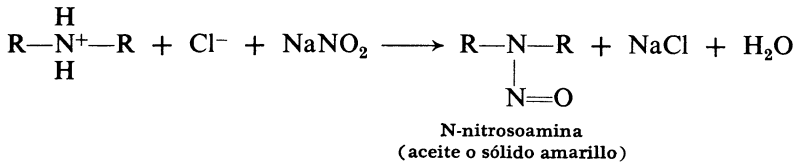
tribuyen al estado de la base conjugada de la bencensulfonanilida y ayudan a estabilizar este anión.

12.4 *Acido nitroso.* La adición de una solución de nitrito de sodio a una solución helada de una amina primaria alifática en ácido clorhídrico causa el desprendimiento de nitrógeno. Las aminas primarias aromáticas no desprenden nitrógeno a 0°, aunque sí fácilmente a 40-50°. Ya sea que se trate de una amina primaria alifática o aromática, se piensa que primero se forma una sal de



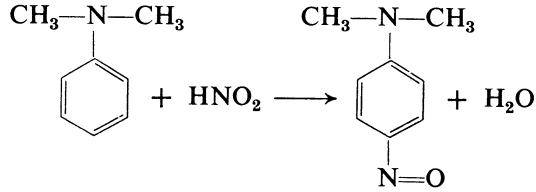
diazonio. Una sal de diazonio alifática es inestable a 0° y pierde nitrógeno formando un ion carbonio. Este último reacciona con el disolvente para formar una mezcla de alcoholes y olefinas. Una sal aromática de diazonio es moderadamente estable a 0°, pero reacciona con el agua a temperaturas más elevadas formando un fenol y desprendiendo nitrógeno.

Tanto las aminas secundarias alifáticas como las aromáticas reaccionan con el ácido nitroso formando N-nitroso compuestos, los cuales precipitan como aceites o sólidos amarillos.



En la mayoría de los casos, el ácido nitroso no experimenta ninguna reacción con las aminas terciarias. Como el ácido es un débil reactivo electrofílico, normalmente no produce derivados de sustitución; sin embargo, atacará al anillo de un derivado del ben-

ceno muy reactivo como la dimetilanilina, dando el derivado *p*-nitroso.



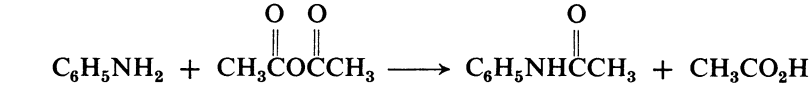
p-Nitrosodimetilanilina

12.5 *Prueba del isocianuro (de la carbilamina).* La reacción de una amina primaria con un álcali y cloroformo produce un isocianuro de alquilo que tiene un olor intolerable.

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3\,KOH \longrightarrow R{-}N{\equiv}C + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

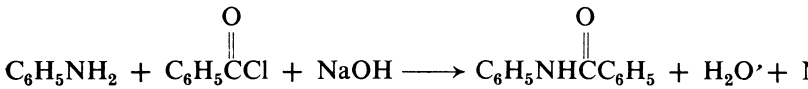
Por lo tanto, la formación de este compuesto constituye una prueba cualitativa para las aminas primarias. Las aminas secundarias y terciarias no dan esta reacción. La prueba de isocianuro se mencionó en la Pág. 131 como una prueba para el cloroformo.

13. Acilación. Los derivados sólidos de las aminas líquidas primarias y secundarias se preparan frecuentemente mediante el proceso de acilación. Por ejemplo, la acetanilida, p.f. 114°, se obtiene rápidamente tratando la anilina con anhídrido acético. Además de ser un derivado sólido de la anilina preparado fácilmente, la acetanilida tiene valor medicinal como sustancia analgésica y antipirética, siendo también un valioso intermediario para la síntesis de otros productos. El mecanismo de la reacción entre una amina y un cloruro o anhídrido de ácido es semejante a la que se describió en la Pág. 240 para las correspondientes reacciones del amoníaco.



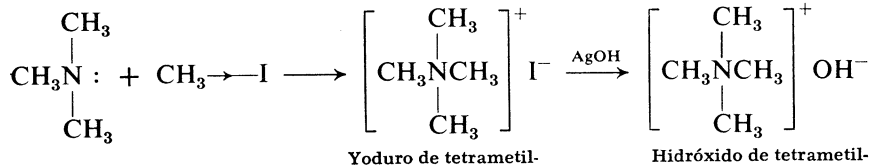
Acetanilida

El cloruro de benzoílo reacciona rápidamente con la anilina dando la benzanilida, p.f. 161°. En el laboratorio usualmente se conduce esta reacción agitando los dos reactivos dentro de un tubo de ensaye o un matraz pequeño que contenga una solución diluida de hidróxido de sodio (método de Schotten-Baumann).



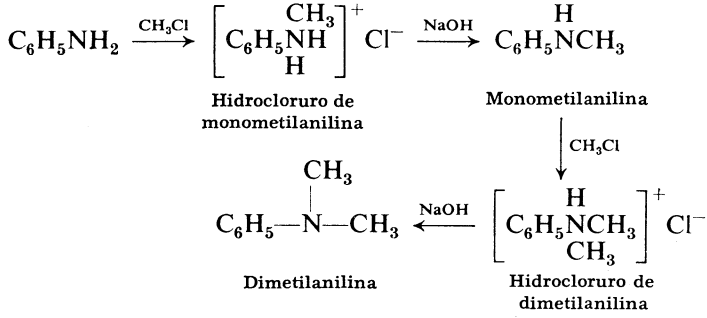
Benzanilida

14. Alquilación. La reacción del amoníaco o una amina con un haluro de alquilo involucra la aceptación de electrones por parte del átomo de carbono a partir del nitrógeno donador. En la alquilación progresiva se sustituyen los átomos de hidrógeno de la molécula de amoníaco hasta que se llega a una amina terciaria, y entonces la adición final de otra molécula de haluro de alquilo produce una sal cuaternaria de amonio. Los yoduros cuaternarios de amonio producen

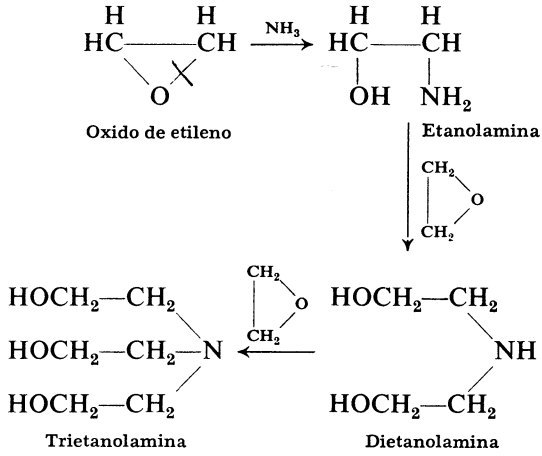


bases correspondientes cuando se tratan sus soluciones acuosas con óxido de plata. Estas bases no se pueden disociar en una amina y agua. A diferencia del hidróxido de amonio, una base cuaternaria de amonio puede obtenerse como un sólido delicuescente al evaporar su solución acuosa. La separación de esta base tiene una gran importancia teórica porque representa un derivado estable del muy inestable hidróxido de amonio. Las bases cuaternarias de amonio son comparables a los hidróxidos de sodio y potasio, pues son muy básicos, saponifican las grasas, son delicuescentes en el aire y forman sales con ácidos, las cuales usualmente cristalizan bien.

La dimetilanilina es un importante compuesto aromático, y se prepara por una secuencia de reacciones de desplazamiento nucleofílico entre la anilina y el cloruro de metilo.



El óxido de etileno también es un importante agente alquilante, y su reacción con el amonio produce una mezcla de etanolamina, dietanolamina y trietanolamina, las que pueden separarse por destilación fraccionada.

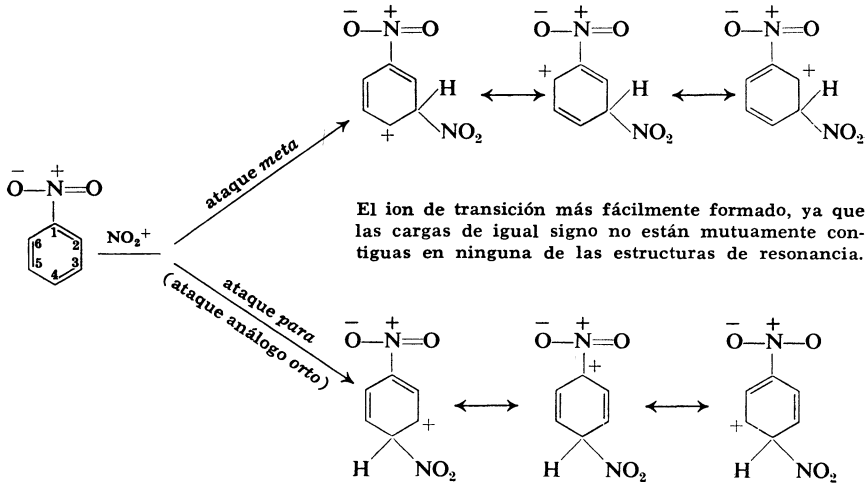


Las etanolaminas forman jabones con los ácidos grasos superiores, los que son excelentes agentes emulsionantes, siendo empleados en la fabricación de cremas para rasurar, lociones para las manos, insecticidas, pulidores para muebles, preparaciones para lavado en seco y una multitud de artículos útiles.

15. Reacciones de sustitución electrofílica. El tema de la orientación de los derivados del benceno fue ya mencionado desde el punto de vista de los resultados experimentales y se expuso una teoría sencilla en la Pág. 106. Nuestro estudio ha progresado lo suficiente para permitirnos una discusión un poco más rigurosa de este tópico.

15.1 *Aspectos adicionales sobre la orientación.* En la nitración del benceno se observó que (1) la velocidad de la sustitución es más lenta que en el benceno y (2) el segundo grupo nitro se une al anillo en la posición *meta*. Aunque es posible, con base en consideraciones de resonancia para la molécula del nitrobenceno, demostrar que un reactivo buscador de electrones, tal como el ion nitronio, tendería a atacar la posición *meta*, que está moderadamente deficiente en electrones, en lugar de las posiciones *orto* y *para*, las cuales son definidamente de baja densidad electrónica, es preferible comparar la estabilidad relativa de los posibles iones de transición formados por el ataque del ion nitronio en las diversas posiciones del anillo. Cuando el ion nitronio ataca la posición *meta* del nitrobenceno, la carga positiva del ion de transición está compartida, por resonancia, con los átomos de carbono 2, 4 y 6 del anillo. Por otra parte, si el ion nitronio atacara las posiciones *orto* o *para*, la carga positiva del ion de transición estaría compartida por los átomos de carbono 1, 3 y 5 del anillo. Puesto que cargas de igual signo se repelen entre sí, es evidente que la estructura contribuyente en la cual la carga positiva

aparece sobre el átomo de carbono número 1 es una estructura inestable que aporta una pequeña contribución al estado del ion de transición. En consecuencia, el ion de transición formado por el ataque del ion nitronio en la posición *meta* del nitrobenceno es más estable y se forma más rápidamente que los iones de transición que resultan de un ataque *orto* o *para*.

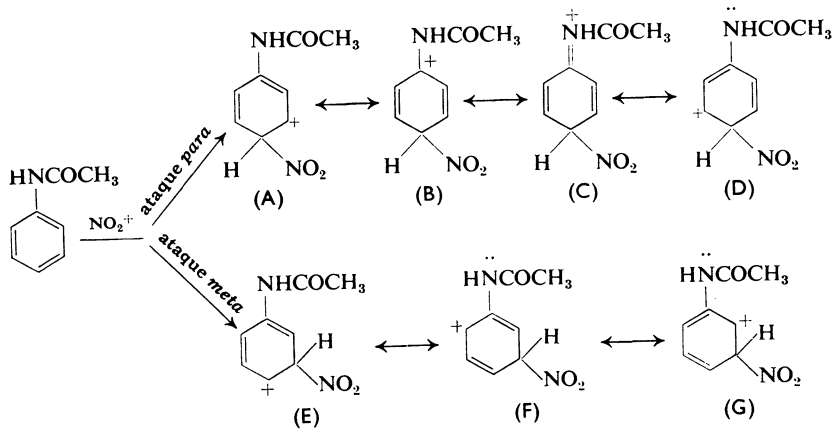


El ion de transición más fácilmente formado, ya que las cargas de igual signo no están mutuamente contiguas en ninguna de las estructuras de resonancia.

Estructura contribuyente inestable debido a las cargas positivas contiguas.

Los otros grupos que, como el grupo nitro, son aceptores de electrones y en los que el átomo enlazado directamente al anillo del benceno lleva una carga positiva, también orientan a la posición *meta*. La lista de estos grupos está en la clase II (Pág. 321). Cuando uno de estos grupos está unido al anillo del benceno, la sustitución siempre es más lenta que en el benceno y se efectúa en una de las posiciones *meta*.

Por otra parte, un grupo donador de electrones, de los cuales el grupo acetamido es un buen ejemplo, ayuda a estabilizar el ion de transición formado por el ataque de un agente electrofílico en las posiciones *orto* o *para*, aunque no el ion de transición resultante de un ataque *meta*. Debido a la presencia de un enlace covalente extra, la estructura C aporta una contribución particularmente grande al estado del ion de transición formado en un ataque del ion nitronio en la posición *para* de la acetanilida. No hay una correspondiente estructura de resonancia que ayude a estabilizar el ion de transición resultante de un ataque *meta;* por consecuencia no se forma la *m*-nitro acetanilida.



Otros grupos donadores de electrones se comportan en forma análoga con el grupo acetanilido y dirigen al segundo sustituyente a la posición *orto* o *para*. Entre los grupos que orientan *orto-para* la influencia directriz de los grupos oxhidrilo, amino y dimetilamino es muy fuerte, la de los grupos acetamina, alcoxilo y acetoxi menos intensa, y la de los halógenos y los radicales alquilo es comparativamente débil. La lista de los grupos que orientan a posiciones *orto-para*, clase I, puede así subdividirse en tres partes. La clase II incluye otros radicales que orientan a posiciones *meta*.

Clase I. Grupos que orientan *orto-para* (donadores de electrones)

A. Muy fuerte: $—N(CH_3)_2$; $—NH_2$; —OH
B. Intermedia: $—NHCOCH_3$; $—OCOCH_3$; $—OCH_3$
C. Comparativamente débil: —Cl; —Br; —I; $—CH_3$

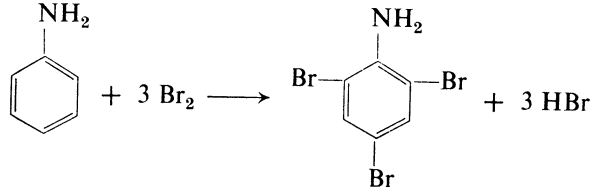
Clase II. Grupos que orientan a *meta* (aceptores de electrones)

$$(CH_3)_3N^+ > NO_2 > SO_3H > CN > COOH \div CHO$$

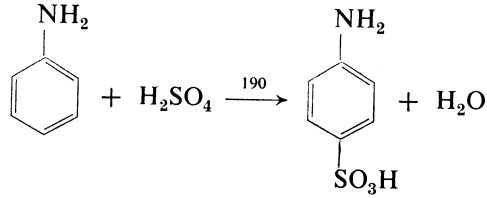
Cualquier grupo de la división A de la clase I tiene mayor poder directriz que cualquier grupo de la división B, que, a su vez, excede a cualquier grupo de la división C (véase la Pág. 108 para una discusión sobre el comportamiento anormal de los halógenos). Las diferencias en el poder orientador de los miembros de cualquier división no son significativos, y los cambios en las condiciones de experimentación a menudo invierten sus valores relativos. Deberá notarse que los donadores de electrones fuertes, Clase I-A, tienen el mayor poder orientador y que un radical alquilo que actúa como un donador de electrones sólo es débil inductivamente. Cualquier grupo de la clase I tiene precedencia orientadora sobre cualquier grupo de la Clase II.

15.2 *Bromación de la anilina.* Cuando se agitan unas cuantas gotas de anilina con agua de bromo, se forma casi instantáneamente un precipitado de la 2,4,6-tribromoanilina.

Si sólo se desea introducir por sustitución un átomo de bromo, es mejor usar la acetanilida, como se explicó en la Pág. 323.



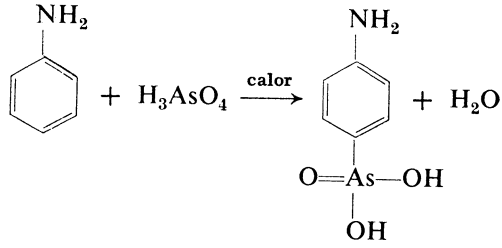
15.3 *Sulfonación de la anilina.* Cuando se calienta la anilina a 180-190° durante 4 o 5 hr con ácido sulfúrico concentrado, se obtiene el ácido sulfanílico.



Acido sulfanílico

El ácido sulfanílico es una sustancia importante para la fabricación de colorantes y sustancias medicinales.

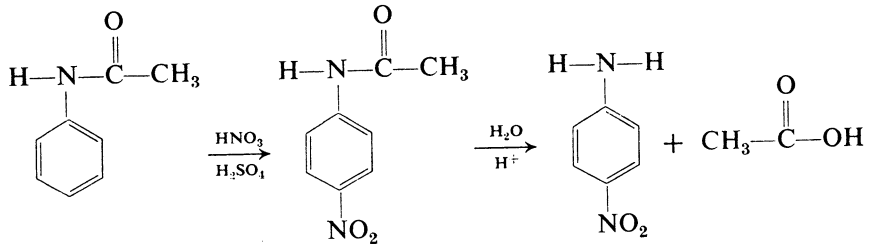
15.4 *Arsonación de la anilina.* Uno de los compuestos más importantes usados en la síntesis de arsenicales orgánicos es el ácido arsanílico. Se le prepara calentando la anilina con el ácido arsénico.



Acido arsanílico

15.5 *"Protección del grupo amino".* La preparación de la acetanilida se discutió en la Pág. 241. La presencia de un grupo acetilo unido a un átomo de nitrógeno tiene el efecto de disminuir la densidad electrónica sobre el átomo de nitrógeno y sobre el anillo; por ejemplo, la fuerza con que el grupo acetilo atrae los electrones del grupo de nitrógeno disminuye su capacidad para donar electrones

al anillo. Por tanto, la sustitución del anillo de la acetanilida es más lenta que en la anilina, siendo fácil obtener sólo un producto monosustituido, principalmente *para*. El procedimiento usual para la preparación de *p*-bromoanilina y *p*-nitro anilina se basa en este fenómeno.



p-Nitroacetanilida (p.f. 207°) — *p*-Nitroanilina (p.f. 147°)

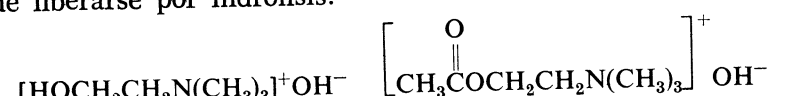
15.6 *Nitración de la acetanilida.* La acetanilida puede nitrarse fácilmente con una solución concentrada de ácido sulfúrico a 25-40°. La reacción es exotérmica, por lo cual hay que enfriar externamente. El producto, como se discutió en el §15.1, es casi exclusivamente *p*-nitroacetanilida; la cantidad del isómero *orto* que se forma en esta reacción es muy pequeña. La hidrólisis de la *p*-nitroacetanilida con ácido sulfúrico diluido produce *p*-nitroanilina.

La nitración de la acetanilida en solución de ácido acético o con nitrato de acetilo da una proporción elevada de *o*-nitroacetanilida.

15.7 *Bromación de la acetanilida.* En contraste con la formación de la 2,4,6-tribromoanilina por la acción directa del agua de bromo sobre la anilina (Pág. 321), la bromación de la acetanilida conduce a la introducción de un solo átomo de bromo. La *p*-bromoacetanilida así formada puede hidrolizarse hasta *p*-bromoanilina.

16. Derivados de aminas con importancia biológica y farmacológica. El número de compuestos con importancia bioquímica que contienen grupos amino es enorme, pero sólo unas cuantas de estas sustancias se consideran aquí.

16.1 *Colina.* La colina es una base cuaternaria de amonio relacionada con la etanolamina. Como se dijo en la Pág. 259, la colina forma parte de la estructura molecular de las lecitinas, de las que puede liberarse por hidrólisis.

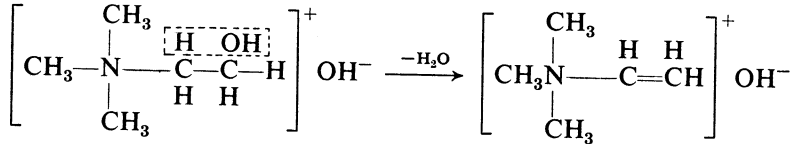


Colina — Acetilcolina

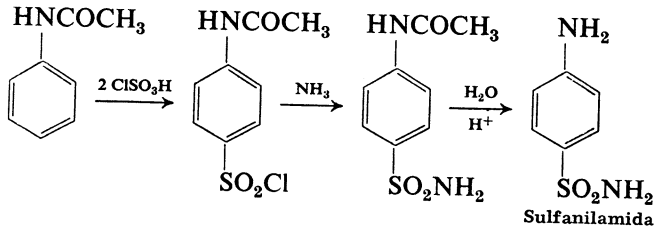
16.2 *Acetilcolina.* La colina y la acetilcolina son sustancias de gran importancia fisiológica. La administración de cualquiera de es-

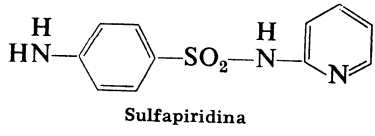
tos compuestos produce un descenso de la presión sanguínea, aunque en este aspecto la acetilcolina es muy superior a la colina. Los cloruros, bromuros y otras sales de estas dos bases cuaternarias de amonio se están estudiando en las investigaciones sobre la fisiología de los nervios.

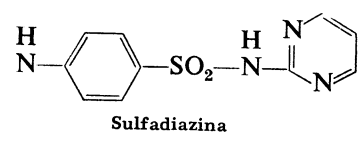
16.3 *Neurina.* La neurina es un producto de deshidratación de la colina, de la cual puede obtenerse calentándola con hidróxido de bario. Por lo tanto, la neurina es el hidróxido de trimetilvinilamonio. Se le ha aislado en el cerebro. En contraste con la colina, la neurina es un veneno poderoso.

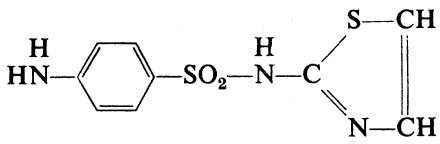


16.4 *Sulfanilamida.* La sulfanilamida fue preparada por Schroeter, en 1906, pero su actividad antiestreptocócica se descubrió mucho después. Puede sintetizarse a partir de la acetanilida como principal materia prima. Cuando se calienta una mol de acetanilida con cerca de cinco moles de ácido clorosulfónico hay una sulfonación, y el exceso de ácido clorosulfónico continúa la reacción hasta formar el cloruro de 4-acetilaminobencensulfonilo, con ácido sulfúrico como subproducto. Después de este cloruro de acilo se convierte en la amida haciéndolo reaccionar con amoníaco. Hay dos grupos de amida (CH_3CONHR y RSO_2NH_2) en la 4-acetilaminobencensulfonamida, y el último paso de la síntesis involucra la hidrólisis selectiva de la amida del ácido carboxílico. Esto usualmente se logra hirviéndola con ácido clorhídrico diluido durante treinta o cuarenta minutos. A continuación se muestran las fórmulas de algunas otras "sulfo drogas".

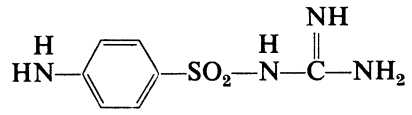






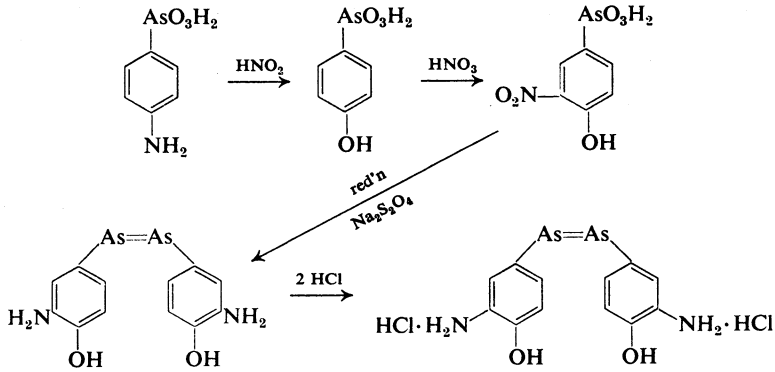


Sulfatiazol



Sulfaguanidina

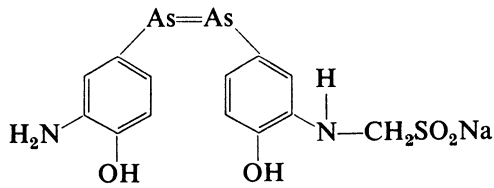
16.5 *Arsfenamina, Salvarsán.* Numerosos compuestos orgánicos arsenicales fueron investigados por el Dr. Paul Ehrlich, quien buscaba una sustancia que fuera efectiva en el tratamiento de la sífilis y otras enfermedades. Su compuesto No. 606, llamado "Salvarsán" (arsfenamina), puede sintetizarse a partir del ácido arsanílico.



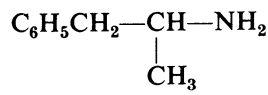
Base de arsfenamina

Arsfenamina
(Salvarsán, 606)

La arsfenamina es eficaz en el tratamiento de la sífilis y ciertas enfermedades producidas por tripanosomas. Sin embargo, una desventaja de su uso es su marcada acidez, pues es el clorhidrato de una base débil. Por lo tanto, antes de ser inyectada en la vena hay que disolverla en agua, precipitar la base libre con una solución de hidróxido de sodio y redisolverla en la mínima cantidad de álcali para formar la sal sódica de uno de sus grupos fenólicos. Este procedimiento era tan molesto que llevó a la preparación de una "neoarsfenamina" neutra, a partir de la arsfenamina y el sulfoxilato de formaldehído sódico ($HOCH_2SO_2Na$).



Neoarsfenamina
(Ehrlich, 914)



Bencedrina

16.6 *Bencedrina.* La bencedrina tiene una acción vaso constrictora similar a la de la adrenalina y la efredina, Pág. 162. La inhalación de sus vapores provoca la contracción de la mucosa nasal, por lo que se ha usado extensamente para disminuir las sensaciones de los resfriados.

DIAZO COMPUESTOS

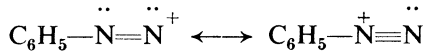
17. Diazociación. Gries (1890) fue el primero en observar que, a diferencia del comportamiento de las aminas primarias alifáticas, no se desprendía nitrógeno cuando se trataban la anilina y otras aminas aromáticas primarias con ácido nitroso a baja temperatura. Como el ácido nitroso es inestable, usualmente se le genera a medida que se va necesitando mediante la adición de nitrito de sodio a una solución ácida. La reacción entre una solución en ácido clorhídrico de la anilina y el nitrito de sodio puede representarse por las ecuaciones siguientes:

$$[C_6H_5NH_3]^+Cl^- + NaNO_2 + HCl \longrightarrow [C_6H_5N_2]^+Cl^- + NaCl + 2\,H_2O$$

El compuesto formado en la reacción anterior se denomina "cloruro de bencendiazonio", porque tiene dos átomos de nitrógeno por molécula (del francés *azote,* nitrógeno), y el proceso se conoce como "diazociación". De acuerdo con los procedimientos usuales de laboratorio, la amina primaria aromática se disuelve en ácido clorhídrico o sulfúrico diluidos, se enfría a 0-5°, y se diazoa añadiendo lentamente una solución acuosa de nitrito de sodio. Las sales de diazonio son sólidos cristalinos incoloros, fácilmente solubles en el agua. Casi siempre se usan las soluciones preparadas como se describió en la sección anterior y no es necesario ni recomendable aislar las sales en forma sólida, pues son muy explosivas.

18. Estructuras del cloruro del bencendiazonio. Una antigua controversia sobre si el cloruro de bencendiazonio tenía la estructura asignada por Kekulé o la de Blomstrand ha sido resuelta mediante la aplicación de la teoría de la resonancia. El ion positivo de bencendiazonio es un híbrido que recibe contribuciones de dos estructuras principales similares a las viejas fórmulas de Kekulé y de Blomstrand.

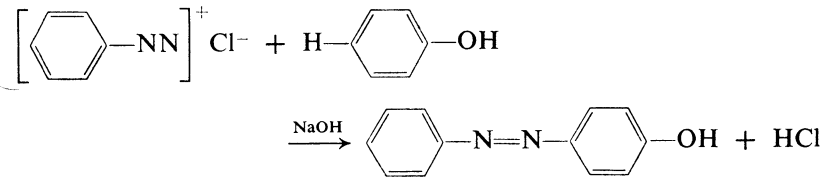
Fórmula de Kekulé — Fórmula de Blomstrand



Formas de resonancia del ion bencendiazonio

19. Reacciones de copulación. Formación de colorantes azoicos. Las sales de diazonio se combinan con los fenoles o aminas aromáticas para formar un gran número de colorantes azoicos. Esta reacción se conoce como "copulación", y cerca de la mitad de todos los colorantes que se usan actualmente se fabrican por este proceso. La reacción de copulación se realiza en solución alcalina, neutra o ligeramente ácida, pero no en una solución fuertemente ácida.

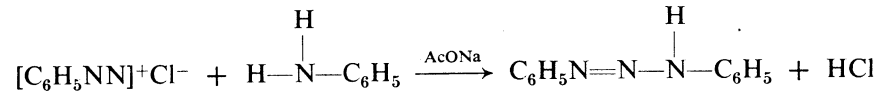
19.1 *Copulación con fenoles.* La copulación de las sales de diazonio con los fenoles se efectúa generalmente en solución alcalina. Cuando la solución de una sal de diazonio se vierte dentro de una solución alcalina de fenol, se efectúa la copulación muy rápidamente y el colorante se forma con buenos rendimientos.



p-oxiazobenceno
(*p*-bencenazofenol)
(un sencillo colorante azo amarillo)

La copulación ocurre en la posición *para* con respecto al grupo oxhidrilo o, si esta posición estuviera ocupada en la posición *orto*.

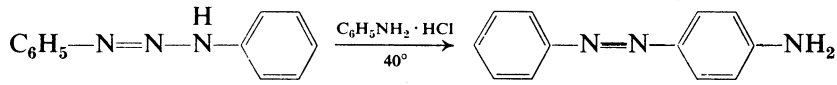
19.2 *Formación de diazoamina compuestos.* Las sales de diazonio pueden copularse con aminas primarias o secundarias, pero usualmente reaccionan con ellas dando diazoamino compuestos, los cuales son productos típicos de las reacciones de copulación.



Diazoaminobenceno

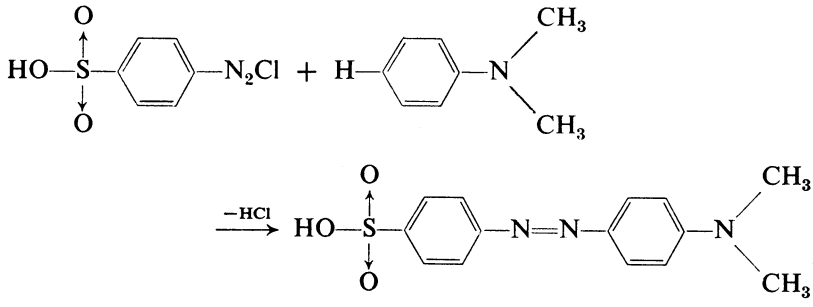
El diazoaminobenceno es un sólido amarillo, p.f. 98°. Se forma durante la diazoación de la anilina si la concentración del ácido en la solución es muy baja, porque en estas condiciones, la sal de diazonio puede copularse con parte de la anilina que aún no ha sido diazoada. En el laboratorio generalmente se prepara el diazoaminobenceno por la adición de una mol de nitrito de sodio a una solución de dos moles del clorhidrato de anilina y reducción de la acidez con acetato de sodio.

Cuando se calienta el diazoaminobenceno con clorhidrato de anilina en solución de anilina, se forma el *p*-aminobenceno. Este último compuesto es un simple colorante azoico (amarillo).



El *p*-aminoazobenceno es básico y puede diazoarse con otras aminas, o fenoles, para producir colorantes más complejos.

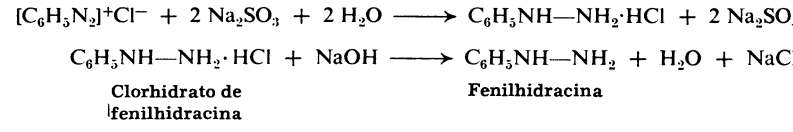
19.3 *Copulación con aminas terciarias.* Las sales de diazonio



Anaranjado de metilo

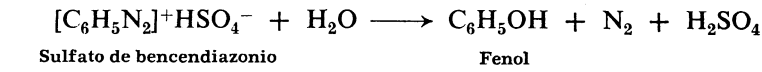
se copulan con las aminas terciarias dando colorantes azoicos. La formación intermedia de diazoamino compuestos, como se vio en la sección anterior, es imposible con las aminas terciarias. La obtención del anaranjado de metilo, comúnmente usado como indicador, a partir del ácido sulfanílico diazoado y la dimetilanilina es un ejemplo típico de estas reacciones de copulación.

20. Preparación de la fenilhidracina. Cuando se reduce el cloruro de bencendiazonio con una solución de sulfito de sodio, se obtiene el clorhidrato de fenilhidracina. La fenilhidracina, que es empleada para la identificación de aldehídos y cetonas, se libera de su sal mediante la reacción con hidróxido de sodio.



Clorhidrato de fenilhidracina — Fenilhidracina

21. Sustitución del grupo diazonio. El grupo diazonio se reemplaza fácilmente por diferentes grupos, y las sales de diazonio, por lo tanto, son extremadamente útiles en la síntesis de compuestos orgánicos. Algunas de las reacciones de sustitución más comunes se muestran en las ecuaciones siguientes:



Sulfato de bencendiazonio — Fenol

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5OC_2H_5 + N_2 + HCl$$

Cloruro de bencendiazonio — Fenetol

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + H_3PO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{desaminación}} C_6H_6 + N_2 + HCl + H_3PO_3$$

Acido hipofosforoso — Benceno

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + CuCN \longrightarrow C_6H_5C{\equiv}N + CuCl + N_2$$

Benzonitrilo

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- \xrightarrow{Cu_2Cl_2} C_6H_5Cl + N_2$$

Clorobenceno

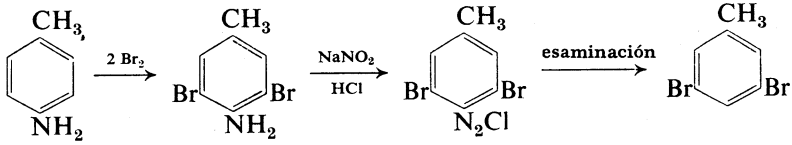
$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + KI \longrightarrow C_6H_5I + N_2 + KCl$$

Yodobenceno

Las reacciones en las que se emplean sales cuprosas son llamadas reacciones de Sandmeyer.

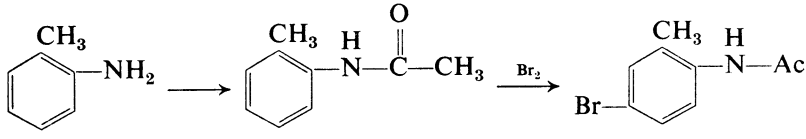
22. Empleo de las sales de diazonio en síntesis. Las reacciones que se mencionan en los §§19, 20 y 21 ilustran la gran reactividad que es característica de las sales de diazonio. Cuando consideramos también que los amino compuestos, antes de ser diazociados, experimentan fácilmente sustituciones en el anillo aromático, se comprenderá que la reactividad de los amino compuestos, antes y después de la diazoación, conduce a muchas posibilidades útiles en los procesos de síntesis. Los siguientes ejemplos ilustran algunos de los muchos caminos en los que se usan los amino y diazo compuestos con propósitos de síntesis orgánicas.

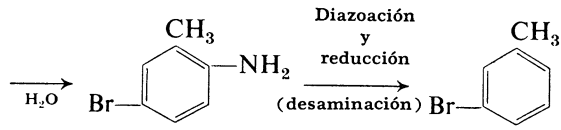
22.1 *Síntesis del 3,5-dibromotolueno a partir de p-toluidina.*



En este proceso se utilizó el poder directivo del grupo amino para introducir los dos átomos de bromo en las posiciones apropiadas y entonces se quitó el grupo amino.

22.2 *Síntesis del 3-bromotolueno a partir de la o-toluidina.*





En este caso el grupo acetamino es el factor determinante de la orientación y, como en la bromación de la acetanilida, conduce a la introducción de un solo átomo de bromo. Después de eliminar el grupo acetilo por hidrólisis, se puede eliminar el grupo amino, como en el caso anterior.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba las fórmulas estructurales y los nombres para todas las aminas isómeras de la fórmula $C_5H_{13}N$. Clasifique cada una como amina primaria, secundaria o terciaria.

2. Escriba las ecuaciones que demuestren la preparación de:

   (*a*) etilamina a partir de la propionamida
   (*b*) *n*-propilamina a partir de la propionamida
   (*c*) anilina a partir del nitrobenceno
   (*d*) *n*-butilamina a partir del butironitrilo
   (*e*) anilina a partir del clorobenceno.

3. Complete cada una de las siguientes ecuaciones:

   (*a*) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Zn+NH_4Cl}$

   (*b*) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Zn+NaOH+CH_3OH}$

   (*c*) $C_6H_5NHOH \xrightarrow{Na_2Cr_2O_7+H_2SO_4}$

   (*d*) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Na_3AsO_3}$

4. ¿Qué volumen de nitrógeno (T.P.E.) se desprenderá por la acción del ácido nitroso sobre 0.25 g de *n*-propilamina pura?

5. ¿Cuántos gramos de cada una de las siguientes aminas serán neutralizados por veinte mililitros de una solución normal de ácido:

   (*a*) dimetiletilamina (*b*) etilendiamina
   (*c*) etanolamina (*d*) trietanolamina?

6. Tanto en la fórmula de la etilamina como en la de la acetamida hay un grupo amino. ¿Cómo explica usted el hecho de que la primera es básica mientras la última no?

7. Explique por qué el nitrobenceno se broma más lentamente que el benceno.

8. Suponga que se logra nitrar el benceno hasta nitrobenceno con un rendimiento de 90% y que la nitración posterior del nitrobenceno a *m*-dinitrobenceno se realiza con un rendimiento de 85%. A partir de los datos anteriores, calcule el peso de *m*-dinitrobenceno que se obtendrá a partir de 50 g de benceno.

9. A partir de la anilina, muestre mediante ecuaciones cómo es posible preparar:

   (*a*) 2,4,6-tribromoanilina
   (*b*) arsfenamina
   (*c*) sulfanilamida
   (*d*) benzoil-*p*-bromoanilida.

10. ¿Cómo explica usted el hecho de que:

   (*a*) la anilina es menos básica que la *n*-hexilamina
   (*b*) la anilina es menos soluble en el agua que una amina alifática,
   (*c*) la *p*-nitro anilina es una base débil,
   (*d*) la bencilamina es más básica que la *p*-toluidina.

11. Explique qué se entiende por los siguientes términos:

   (*a*) protección de un grupo amino
   (*b*) benzoilación de un grupo amino
   (*c*) la reacción de Hinsberg.

12. ¿Qué propiedades sirven para distinguir:

   (*a*) la monometilanilina de la *o*-toluidina
   (*b*) la benzilamina de la *o*-toluidina
   (*c*) la dimetilanilina de la monoetilanilina.

13. Muestre mediante ecuaciones la preparación a partir del benceno de:

   (*a*) *p*-bromoanilina
   (*b*) *p*-nitroanilina
   (*c*) dimetilanilina
   (*d*) *m*-nitroanilina
   (*e*) bencilamina

14. Usando la reacción de diazonio, demuestre cómo se sintetizaría:

   (*a*) el 1,3,5-tribromobenceno a partir de la anilina
   (*b*) el éter etil *p*-tolílico a partir de la *p*-toluidina
   (*c*) el ácido benzoico a partir de la anilina
   (*d*) del yodobenceno a partir de la anilina
   (*e*) la fenilhidracina a partir de la anilina.

15. Escriba las ecuaciones que ilustran las siguientes reacciones:

   (*a*) la reacción de Sandmeyer
   (*b*) una reacción de copulación
   (*c*) una reacción de desaminación.

16. Un compuesto *A* que se desea identificar tiene un peso molecular de 251 y contiene 63.7% de bromo. La diazotización del compuesto y la reducción de la sal de diazonio da una sustancia sólida *B* que contiene 67.8% de bromo. Sólo se puede obtener un derivado mononitrado de *B*. ¿Cuál es el nombre y la fórmula del compuesto *A*?

17. Escriba las estructuras que aportan la principal contribución a la resonancia de cada uno de los siguientes compuestos:

   (*a*) nitrobenceno
   (*b*) el catión bencendiazonio
   (*c*) acetanilida
   (*d*) dimetilanilina.

18. ¿Cuál es la concentración aproximada del ion oxhidrilo de una solución 0.01M de trimetilamina en agua a 25°C?

19. ¿Cuál es el pK_B de la etilamina y de la anilina ($pK_B = -\log K_B$)?

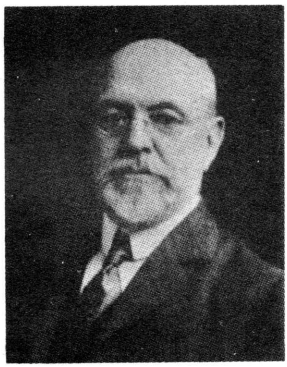
20. ¿En qué forma difiere una solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio de una solución de trimetilamina en agua?

21. Empezando con el alcohol *n*-butílico y cualquier reactivo inorgánico que sea necesario, escriba las ecuaciones que demuestren la síntesis de cada uno de los siguientes compuestos:

    (*a*) *n*-butilamina
    (*b*) *n*-propilamina
    (*c*) pentamina-1.

22. Escriba las fórmulas estructurales para:

    (*a*) arsfenamina
    (*b*) sulfanilamida
    (*c*) bencedrina
    (*d*) colina
    (*e*) neurina
    (*f*) acetilcolina
    (*g*) cloromicetina.



Ira Remsen[1]

◆◆◆ 15

Compuestos Azufrados

1. Introducción. Los compuestos orgánicos del azufre son aquellos en los cuales los átomos de azufre y carbono están unidos directamente; de donde se deduce que sustancias como el sulfato ácido de etilo, que ya habíamos estudiado previamente, no se clasifican como un "compuesto orgánico azufrado". Las sustancias que ahora estudiaremos, que contienen el enlace C—S, pueden dividirse en dos tipos: (1) compuestos *tio*, en los cuales el átomo de oxígeno de una molécula de alcohol, éter, aldehído, etc., se ha reemplazado por azufre, y (2) derivados de los ácidos sulfónicos.

Un tioalcohol (Un mercaptano o tiol) | Un tioéter | Un ácido sulfónico | Una sulfona

[1] Ira Remsen (1846-1927) fue profesor de química y posteriormente presidente de la Universidad Johns Hopkins. Fue el fundador de *The American Chemical Journal*, el cual eventualmente se fusionó con *The Journal of the American Chemical Society*. Entre los muchos descubrimientos químicos que salieron de su laboratorio se encuentra el muy conocido agente edulcorante, la sacarina.

2. Tioalcoholes. Los tioalcoholes, también conocidos como mercaptanos y tioles, pueden prepararse calentando los haluros de alquilo con sulfhidrato de sodio. A semejanza del ácido sulfhídrico,

$$C_2H_5Cl + NaSH \longrightarrow \underset{\text{Etil mercaptano, p.eb. 36°}}{C_2H_5SH} + NaCl$$

del cual pueden considerarse derivados, (1) tienen un mal olor, (2) son ácidos, y (3) se oxidan fácilmente. El butilmercaptano es producido por los zorrillos, quienes lo usan como un agente defensivo. Algunas veces se introducen cantidades muy pequeñas de *n*-amil mercaptano (Pentalarma) en las líneas de gas para poder determinar rápidamente las fugas de gas en las tuberías o por llaves abiertas.

El átomo de hidrógeno, unido al azufre, es ácido (analogía con el ácido sulfhídrico); por tanto, los tioalcoholes producen sales con las bases. Debido a la insolubilidad de sus sales de mercurio, los tioalcoholes son llamados "mercaptanos", esto es, que capturan el mercurio.

$$2\,RSH + HgCl_2 \longrightarrow (RS)_2Hg + 2\,HCl$$

Además del carácter ácido que se acaba de discutir, los tioalcoholes tienen otra propiedad importante que es la facilidad con que se oxidan. La oxidación moderada del tioalcohol etílico, "etanotiol", con una solución diluida de peróxido de hidrógeno o cloruro cúprico, da disulfuro de etilo, p.eb. 153°. Una oxidación más intensa con el permanganato de potasio produce el ácido etanosulfónico.

$$2\,C_2H_5SH + H_2O_2 \longrightarrow C_2H_5{-}S{-}S{-}C_2H_5 + 2\,H_2O$$

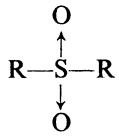
$$5\,C_2H_5SH + 6\,MnO_4^- + 18\,H^+ \longrightarrow 5\,C_2H_5{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\downarrow}}{S}}{-}OH + 6\,Mn^{++} + 9\,H_2O$$

3. Tioéteres. Los tioéteres, o sulfuros de alquilo, se preparan con frecuencia mediante una adaptación del proceso de Williamson.

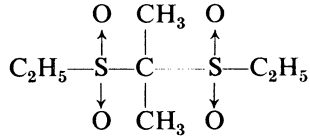
$$C_2H_5SNa + IC_2H_5 \longrightarrow \underset{\substack{\text{Sulfuro de dietilo (p.eb. 91°)}\\ \text{(éter tioetílico)}}}{C_2H_5{-}S{-}C_2H_5} + NaI$$

Un tioéter β, β'-diclorodietil sulfuro (gas mostaza, véase la Pág. 82), el cual produce dolorosas ampollas en la piel, fue usado durante la Primera Guerra Mundial como un gas asfixiante. El sulfuro de alilo $(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2S$, y otros compuestos sulfurados muy relacionados con él, se encuentran en el ajo (L. *allium*, ajo).

3.1 *Sulfonas.* La oxidación de los tioéteres produce las sulfonas, algunas de las cuales, como el sulfonal, se han usado en medicina como soporíferos.



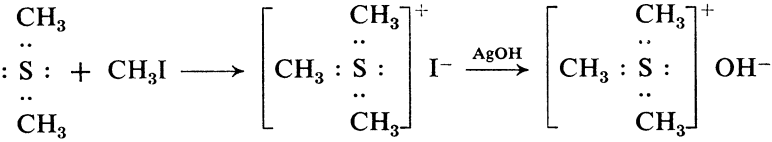
Una sulfona



Sulfonal

3.2 *Compuestos de sulfonio.* Los tioéteres se combinan por adición con los yoduros de alquilo a temperatura ambiente para formar sales cristalinas de sulfonio.

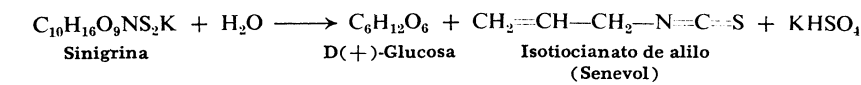
Cuando una solución de haluro de trialquilsulfonio se agita con agua y óxido de plata, la mezcla se convierte en un precipitado de haluro de plata, y se obtiene una solución de hidróxido de trimetil sulfonio. Los hidróxidos de trialquilsulfonio, como sus análogos, las



Sulfuro de dimetilo — Yoduro de trimetilsulfonio — Hidróxido de trimetilsulfonio

bases cuaternarias de amonio, son compuestos cristalinos, muy básicos, que forman sales neutras con los ácidos, liberan el amoníaco de sus sales, absorben anhídrido carbónico y precipitan los hidróxidos de los metales. No se les puede destilar porque se descomponen.

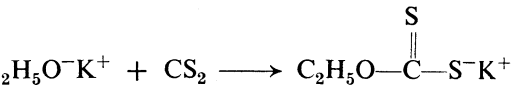
4. Isotiocianatos de alquilo. Los isotiocianatos de alquilo, R—N=C=S, se denominan vulgarmente "senevoles", debido a que el isotiocianato de alilo, $CH_2=CH—CH_2NCS$, es el ingrediente activo del aceite obtenido de la semilla de mostaza negra. Este aceite natural de mostaza se encuentra en la semilla formando un glucósido llamado "sinigrina". La hidrólisis de la sinigrina, que se encuentra en la raíz del rábano, así como en la semilla de la mostaza, proporciona isotiocianato de alilo, glucosa y sulfato ácido de potasio.



Sinigrina — D(+)-Glucosa — Isotiocianato de alilo (Senevol)

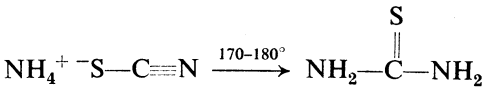
5. Ditiocarbonatos, xantatos. El disulfuro de carbono reacciona con una solución alcohólica concentrada de hidróxido de potasio pro-

duciendo el dietiltiocarbonato de potasio, de color amarillo, o sea el etilxantato de potasio (Gr. *xanthos*, amarillo).



El ácido xántico libre es inestable y regenera el alcohol por pérdida de disulfuro de carbono. El principal uso de los xantatos está en la fabricación del rayón y el celofán (Cap. 18). Los xantatos también se han utilizado como insecticidas y fungicidas.

6. Tiourea. La tiourea, que a menudo se emplea para sintetizar derivados del tiazol (Pág. 411), puede prepararse calentando el tiocianato de amonio (véase la síntesis de Wöhler para la urea, Pág. 295).

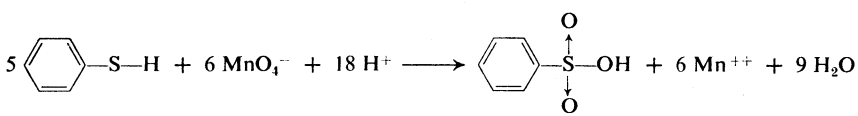


Tiourea (p.f. 180°)

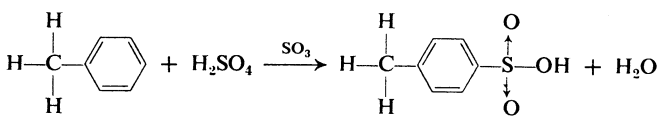
Por hidrólisis de la tiourea se obtiene amoníaco, ácido sulfhídrico y anhídrido carbónico.

ACIDOS SULFONICOS

7. Preparación de ácidos sulfónicos. Los ácidos sulfónicos pueden obtenerse mediante la oxidación de los mercaptanos (Pág. 334) o, en las series aromáticas, por una sulfonación directa (Pág. 105).



Tiofenol — Acido bencensulfónico



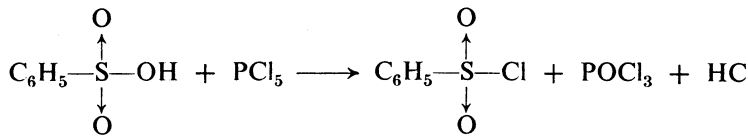
Tolueno — Acilo *p*-toluensulfónico

8. Propiedades químicas de los ácidos sulfónicos. Los ácidos sulfónicos son semejantes a los ácidos carboxílicos en muchas de sus reacciones y forman derivados similares a aquellos que por procesos comparables se obtienen a partir de los ácidos carboxílicos.

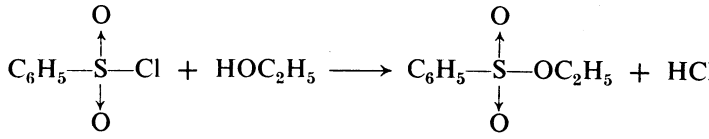
8.1 *Formación de sales.* Los ácidos sulfónicos son ácidos muy fuertes y rápidamente forman sales con las bases. Las sales de calcio y bario son más solubles que las de los correspondientes sulfatos.

$$C_6H_5SO_3H + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Bencensulfonato de sodio}}{C_6H_5SO_3Na} + H_2O$$

8.2 *Cloruro de bencensulfonilo.* El cloruro de acilo del ácido bencensulfónico puede prepararse por la reacción del pentacloruro de fósforo con el ácido libre o su sal de sodio.



8.3 *Bencensulfonato de etilo.* El éster del ácido bencensulfónico se forma lentamente a partir del cloruro de bencensulfonilo y el alcohol etílico.



8.4 *La bencensulfonamida* se produce a partir del cloruro de bencensulfonilo y amoníaco.

$$C_6H_5SO_2Cl + 2\,NH_3 \longrightarrow C_6H_5SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

8.5 *Desplazamiento del grupo ácido sulfónico.* Los ácidos sulfónicos experimentan varias reacciones en las que el grupo ácido es sustituido por un grupo como el OH o CN.

Fusión con hidróxido de sodio. La fusión del bencensulfonato de sodio seco con el hidróxido de sodio causa la formación de fenol y sulfito de sodio. Este proceso ha sido por mucho tiempo un método importante para la fabricación de fenol.

$$C_6H_5SO_3Na + 2\,NaOH \xrightarrow{\text{fusión}} C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

$$C_6H_5ONa \xrightarrow{\text{ácido}} C_6H_5OH$$

Fusión con cianuro de sodio. El cianuro de fenilo (benzonitrilo) puede representarse por la fusión de una mezcla seca de bencensulfonato de sodio con cianuro de sodio.

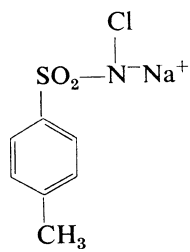
El benzonitrilo puede hidrolizarse fácilmente hasta ácido benzoico; así la reacción proporciona un método para cambiar un radical ácido sulfónico por un grupo carboxilo.

$$C_6H_5SO_3Na + NaCN \longrightarrow C_6H_5CN + Na_2SO_3$$

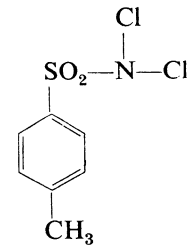
$$C_6H\ CN \xrightarrow[HCl]{\text{hidrol.}} C_6H_5COOH + NH_4Cl$$

HIDRÓLISIS CON VAPOR SOBRECALENTADO. Por una reacción inversa a la de sulfonación, se pueden obtener hidrocarburos aromáticos a partir de ácidos sulfónicos aromáticos mediante la acción del vapor sobrecalentado. El hidrocarburo aromático se destila por arrastre de vapor a medida que se forma. La aplicación selectiva de la sulfonación y desulfonación se utiliza para la purificación de los hidrocarburos aromáticos obtenidos a partir del alquitrán de hulla.

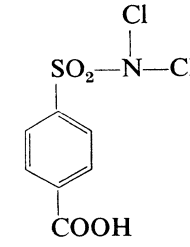
9. Derivados halogenados de las sulfonamidas. Los compuestos en los que un átomo de halógeno está ligado directamente a oxígeno (como en los hipocloritos) o a nitrógeno tienen uno de los llamados halógenos "positivos" y poseen tanto propiedades oxidantes como esterilizantes. Varios de los derivados clorados de las sulfonamidas contienen enlaces nitrógeno-cloro y, por lo tanto, son germicidas excelentes. Afortunadamente, también, algunos de estos compuestos son tan estables que, tanto en el estado sólido como en solución, su uso es muy práctico. En las fórmulas que siguen deberá notarse que estos compuestos, aunque llamados "cloraminas", son, en realidad, **cloroamidas.**



Cloramina-T



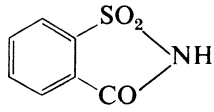
Dicloramina-T



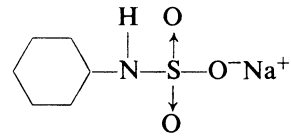
Halazona

10. Sacarina y sucaril. La sulfonación del tolueno con el ácido clorosulfónico produce una mezcla de los ácidos *orto* y *para* toluensulfónicos. El isómero *para* puede utilizarse para la fabricación de cloramina-T o la halazona, y el producto *orto* puede oxidarse a ácido *o*-sulfobenzoico, cuya imida se conoce como sacarina. El grupo NH que se encuentra entre los grupos CO y SO_2 es definidamente ácido y forma una sal de sodio soluble.

Otro compuesto que, además de la sacarina, se utiliza como un agente edulcorante que no es carbohidrato, es la sal de sodio del ácido ciclohexilsulfónico, llamado *sucaril.*



Sacarina

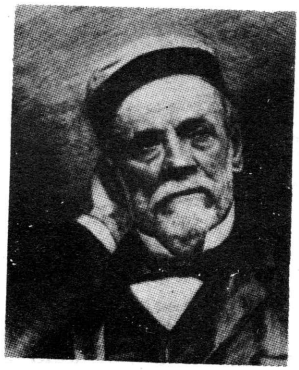


Sucaril

11. Las drogas "sulfas". La *p*-aminobencensulfonamida es la importante droga conocida como sulfanilamida. Este material, lo mismo que otras sustancias relacionadas con él, deben considerarse más bien como derivados de la anilina; en la Pág. 324 se puede encontrar una breve discusión sobre ellas.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba las fórmulas estructurales incluyendo los electrones de valencia para un mercaptano, un tioéter, un ácido sulfónico y una sulfona. Demuestre cómo puede prepararse cada uno de estos compuestos.
2. Escriba las ecuaciones correspondientes para la conversión del ácido bencensulfónico en su cloruro de acilo; su éster etílico; su amida.
3. ¿Qué clase de productos pueden obtenerse por la oxidación de un tioalcohol bajo condiciones diferentes?
4. ¿Cómo puede prepararse un haluro de sulfonio? ¿Qué productos se obtienen tratando haluro de sulfonio con agua y óxido de plata?
5. Escriba las fórmulas estructurales para el isotiocianato de alilo, sulfonal, cloramina T, sacarina, halazona, sucaril.
6. ¿Cómo puede prepararse un xantato? ¿Cuál es el uso principal de los xantatos?
7. ¿Cómo puede prepararse la tiourea? ¿Qué productos se obtienen cuando se hidroliza la tiourea?
8. Escriba las ecuaciones que muestren cómo se puede preparar fenol y benzonitrilo a partir del bencensulfonato de sodio.
9. El ácido sulfónico obtenido del *m*-xileno se hidroliza a una velocidad mucho mayor que los ácidos sulfónicos obtenidos a partir del *o*-xileno y *p*-xileno. Demuestre cómo este comportamiento puede utilizarse para separar el *m*-xileno a partir de una mezcla de los tres isómeros.



Louis Pasteur[1]

••• 16

Oxiácidos y Acidos Cetónicos

Hasta ahora hemos fijado nuestra atención, principalmente en los compuestos que contienen sólo un grupo reactivo o varios grupos de la misma clase, tales como los ácidos dibásicos o los alcoholes polioxhidrílicos. Muchos compuestos de gran importancia contienen, en su estructura molecular, grupos funcionales de diferentes clases. Así tenemos oxiácidos (alcohólicos), ácidos cetónicos, aminoácidos, y otras sustancias diferentes relacionadas con varias de las familias de compuestos individuales que ya hemos estudiado. Este capítulo tratará de los oxi y cetoácidos; el estudio de los aminoácidos y las proteínas con las cuales están relacionados se reservará para el Cap. 17.

OXIACIDOS

Los oxiácidos contienen los radicales oxhidrilo y carboxilo y muestran las propiedades de ambos grupos funcionales. Los ácidos de

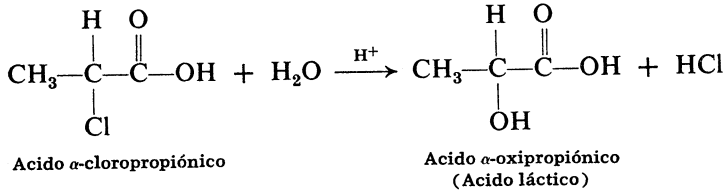
[1] Louis Pasteur (1822-1895), uno de los científicos más grandes del mundo, fue un estudiante de J. B. Dumas en la Sorbona. Por varios años enseñó química y física. Sin embargo, sus estudios de las enfermedades de la cerveza y el vino lo condujeron al campo que ahora conocemos como bacteriología. Se recomienda la lectura de algunas de sus biografías.

esta clase pueden ser mono o polibásicos y pueden contener uno o varios grupos oxhidrilo. Determinados oxiácidos se encuentran en la naturaleza y le imparten un sabor agrio a muchas frutas.

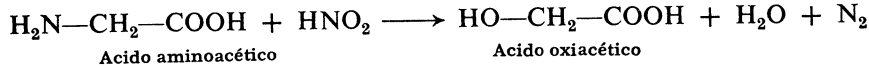
Muchos de los oxiácidos son ópticamente activos y giran el plano de la luz polarizada. Como este tema se discutió en el Cap. 12, el material que se expondrá a continuación se limitará a los métodos de preparación y propiedades químicas de estos ácidos.

1. Preparación de oxiácidos. En §§1.1 a 1.3 se presentan los más usuales de los diferentes métodos utilizados para sintetizar los oxiácidos.

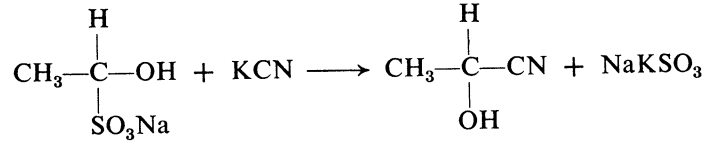
1.1 *Por hidrólisis de los ácidos halogenados.* Este procedimiento se adapta mejor a la formación de α-oxiácidos, ya que los β-oxiácidos fácilmente se convierten en insaturados y los γ- y δ-oxiácidos se transforman en lactonas (véase el §2.1).

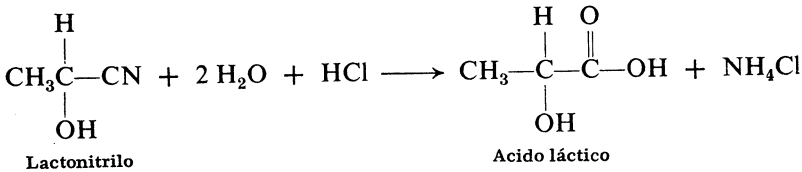


1.2 *A partir de los aminoácidos y el ácido nitroso.* Se recordará que las aminas primarias se convierten en alcoholes por reacción con el ácido nitroso. Por una reacción semejante los aminoácidos producen oxiácidos.



1.3 *Por la adición del ácido cianhídrico a los aldehídos o cetonas.* La adición del ácido cianhídrico a los aldehídos y cetonas se describió en la Pág. 187. Uno de los métodos más convenientes para efectuar esta reacción consiste en dejar caer gota a gota una solución de

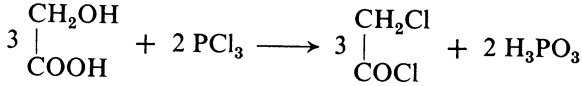




cianuro de potasio dentro de un matraz que contenga el producto de adición bisulfitíco del aldehído o la cetona. La hidrólisis del nitrilo resultante produce un α-oxiácido.

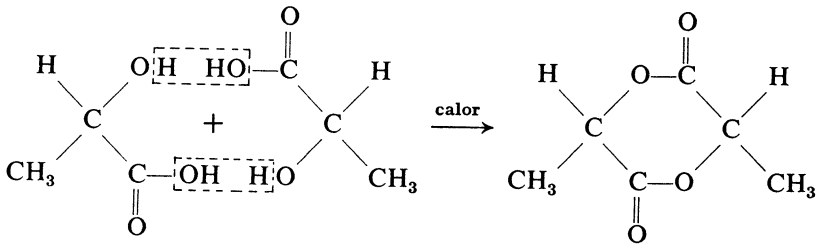
El benzaldehído, por un procedimiento semejante, da el ácido mandélico (véase la Pág. 346).

2. Reacciones de los oxiácidos. El comportamiento dual de un oxiácido es muy marcado, pues los radicales oxhidrilo y carboxilo muestran las propiedades habituales de los alcoholes y los ácidos. Así, estos ácidos forman sales, ésteres y amidas en el grupo carboxilo, y experimentan la acetilación del grupo oxhidrilo en la forma usual. Con ciertos reactivos ambos grupos funcionales entran en reacción. Por ejemplo, el tricloruro de fósforo ataca tanto a los grupos alcohólicos como a los ácidos y produce un cloruro de cloroacilo. Así, el ácido oxiacético y el tricloruro de fósforo forman el cloruro de cloro acetilo.



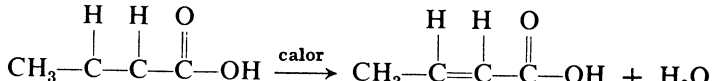
2.1 *Propiedades de los oxiácidos como una función de la localización del grupo oxhidrilo.* En algunas reacciones el comportamiento de un oxiácido depende de la localización del grupo oxhidrilo.

α-OXIÁCIDOS PROPORCIONAN LACTIDAS. Cuando un alfa-oxiácido, como el ácido láctico, se calienta se forma un diéster cíclico llamado lactida.



Un láctido

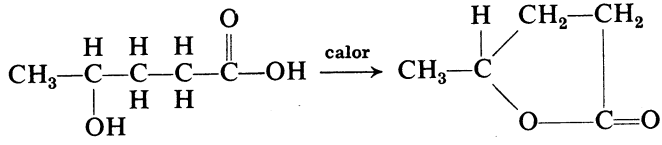
β-OXIÁCIDOS FORMAN ÁCIDOS NO-SATURADOS. Cuando se calientan los beta-oxiácidos pierden fácilmente agua, formando un ácido no-saturado.



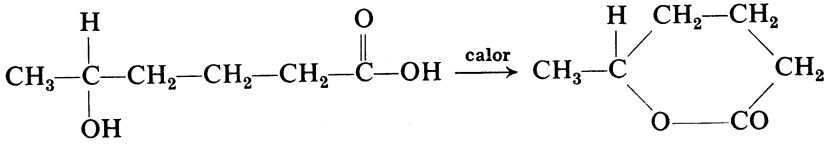
Acido β-oxibutírico

Acido crotónico

LACTONAS DE LOS γ- Y δ-OXIÁCIDOS. Los γ- y δ-oxiácidos fácilmente forman ésteres internos cíclicos conocidos como "lactonas".



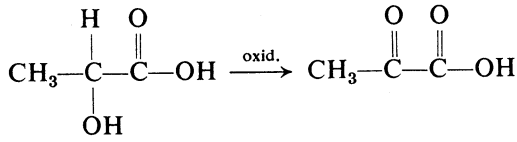
Acido γ-oxivaleriánico — γ-Valerolactona (p.eb. 207°)



Acido δ-oxicaproico — δ-caprolactona (p.f. 19°)

Podrá verse que la formación de las lactonas que es una de las reacciones características de los γ- y δ-oxiácidos, concuerda con la teoría de Baeyer (Pág. 270), según la cual los anillos de cinco o seis átomos se encuentran prácticamente libres de tensión y se forman con facilidad.

2.2 *Oxidación de oxiácidos.* Los oxiácidos cuyo grupo alcohólico es primario o secundario, se oxidan fácilmente, dando como primer producto un *aldo* ácido o un *ceto* ácido, respectivamente.



Acido láctico — Acido pirúvico

Los procesos de oxidación de este tipo son importantes en el metabolismo de los carbohidratos y proteínas.

OXIACIDOS IMPORTANTES

3. Acido glicólico. El miembro más sencillo de la serie de los oxiácidos (ácido oxiacético, también conocido como ácido glicólico) se encuentra en las uvas sin madurar, en la remolacha y en la caña de azúcar. Se le prepara más convenientemente por la hidrólisis del ácido monocloroacético en solución alcalina.

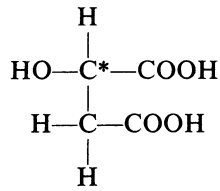
$$ClCH_2—COOH \xrightarrow{H_2O} HOCH_2—COOH$$

4. Acido láctico. El ácido láctico, α-oxipropiónico $CH_3—CHOH—COOH$, se encuentra en la leche agria, en las coles ácidas, en los

encurtidos y en el forraje conservado en silos. Se produce industrialmente por la fermentación de soluciones de azúcar con el lactobacillus lacticus. Se puede obtener a partir del ácido α-cloropropiónico o el ácido α-aminopropiónico (Pág. 342), pero generalmente se le sintetiza a partir del acetaldehído y el ácido cianhídrico, como se explicó en la Pág. 342.

El ácido láctico preparado sintéticamente o por fermentación es racémico y puede resolverse en los isómeros *dextro* y *levo* usando la *l*-estricnina u otra base activa, como se explicó en la Pág. 287.

5. Acido málico. El ácido málico, ácido monooxisuccínico, contiene un átomo de carbono asimétrico y puede existir, por lo tanto, en las formas *dextro, levo* y una modificación racémica.



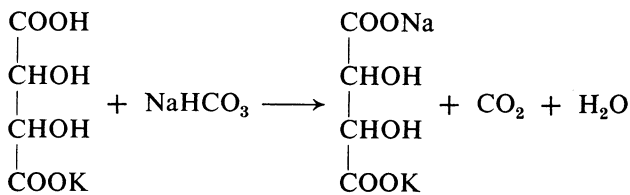
Acido málico

La forma *levo* se encuentra libre o como la sal ácido de potasio o de calcio en las manzanas sin madurar (L. *malum,* manzana), las uvas, zarzamoras, tallos de ruibarbo y otras plantas. Por pérdida de una molécula de agua, el ácido málico se transforma en los ácidos maleico y fumárico (Pág. 280).

6. Acido tartárico. La molécula del ácido tartárico contiene dos átomos de carbono disimétricos similares, como está ilustrado en las fórmulas de la Pág. 286. Por consiguiente, puede existir en las formas *dextro, levo, racémica* y *meso.*

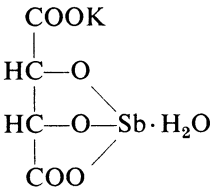
El ácido tartárico ordinario que se encuentra en las uvas y otras frutas, es el isómero dextrorrotatorio, L(+). Durante la fermentación del zumo de uva, el tartrato de ácido de potasio y otras sales contenidas en el mosto precipitan formando costras duras conocidas como "tártaro". La purificación del tártaro constituye una fuente importante del tartrato ácido de potasio (cremortártaro).

El cremor tártaro. $KHC_4H_4O_6$, es usado extensamente como ingrediente ácido de los polvos de hornear, que, por lo general, se com-

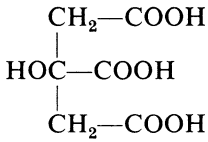


ponen de bicarbonato de sodio y una sustancia ácida. Cuando se calienta en la masa húmeda, el cremor tártaro libera el anhídrido carbónico del bicarbonato y de esta manera actúa como un sustituto de la acción fermentativa de las levaduras. Un subproducto, el tartrato de sodio potasio, se conoce como "sal de la Rochelle".

El *tártaro emético* es un compuesto venenoso preparado a partir del cremor tártaro y el trióxido de antimonio. Se utiliza como mordiente en el teñido de las telas y en medicina como un emético y expectorante.



Tártaro emético



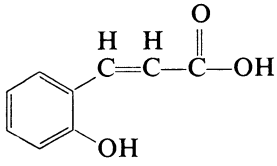
Acido cítrico

7. Acido cítrico. El ácido cítrico no presenta actividad óptica, un hecho que es importante para averiguar su fórmula estructural. Se encuentra en muchas frutas y puede producirse tanto por fermentación como por síntesis química.

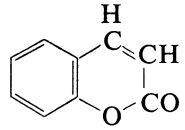
8. Oxiácidos aromáticos. Los oxiácidos más importantes de la serie aromática incluyen los siguientes:

8.1 *Acido salicílico.* Las propiedades del ácido salicílico, ácido *o*-oxibenzoico, y algunos de sus derivados han sido discutidas en la Pág. 221.

8.2 *Acido o-oxicinámico.* El principal interés en este ácido se debe a su lactona, la cumarina, que es un importante principio aromático que se encuentra en el haba tonka. Se prepara sintéticamente empleándose en perfumes y sabores.



Acido *o*-oxicinámico



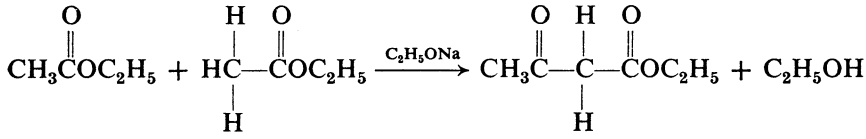
Cumarina

8.3 *Acido mandélico.* El ácido mandélico C_6H_5—CHOH—COOH, algunas veces se utiliza como antiséptico urinario; existe en las formas *dextro*, *levo*, y modificación racémica. El ácido preparado por el método dado en §1.3 es racémico. (Véase también la Pág. 187.)

ACIDOS CETONICOS

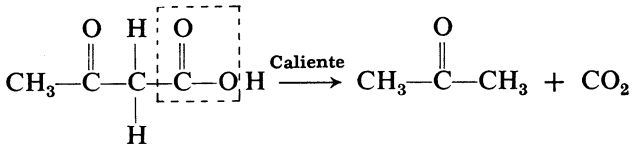
El ácido α-cetónico, ácido pirúvico, se mencionó en la Pág. 344. Para el presente estudio, el ácido cetónico más importante es el ácido acetoacético, debido a su asociación con los *cuerpos cetónicos* de la orina de enfermos que padecen diabetes o enfermedades semejantes.

9. Acetoacetato de etilo. El acetoacetato de etilo es un líquido estable de olor agradable que puede obtenerse por la condensación del acetato de etilo consigo mismo (véanse condensaciones catalizadas por bases, Pág. 193).



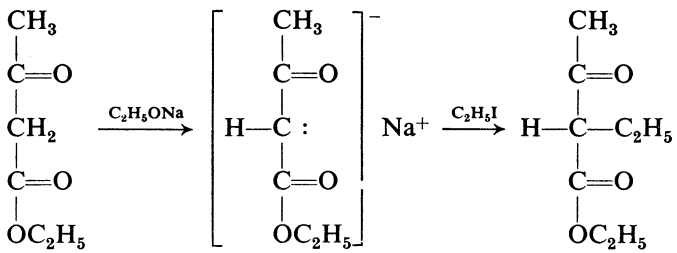
Acetato de etilo

Aunque el éster es un líquido estable extremadamente útil en muchas síntesis de laboratorio, el ácido acetoacético tiene un bajo grado de estabilidad y cuando se calienta se descompone en acetona y anhídrido carbónico.

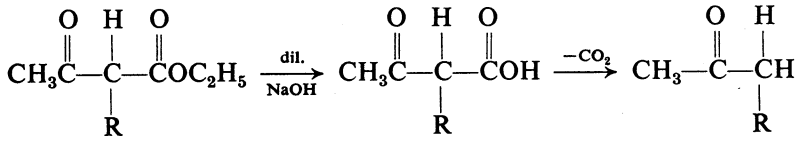


Acido acetoacético

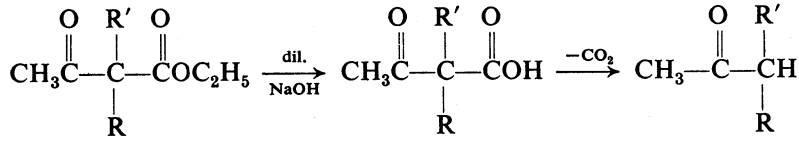
10. Uso en síntesis del acetoacetato de etilo. El éster malónico y el éster acetoacético tienen en común el grupo —CO—CH_2—CO—, y hemos visto (Pág. 228) que los hidrógenos metilenos son ácidos. Por consiguiente, el éster acetoacético, como el éster malónico, formará un derivado sódico que puede ser alquilado con un haluro de alquilo.



Repitiendo la reacción con etóxido de sodio y un haluro de alquilo se produce un éster acetoacético disustituido, $CH_3—CO—CRR'—COOC_2H_5$ La hidrólisis de estos ésteres con álcali diluido (alrededor de 5% NaOH) forma derivados del ácido acetoacético que fácilmente forman cetonas por la pérdida de anhídrido carbónico. Es aparente que las cetonas así obtenidas pueden considerarse como derivados de la acetona.



Cetona I

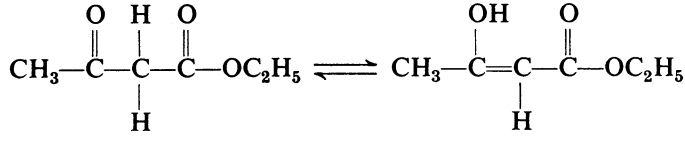


Cetona II

Por este método de síntesis es posible preparar un gran número de cetonas. Si R es el grupo *n*-propilo, la cetona I se convierte en la metil-*n*-butilcetona. De la misma manera, la cetona II será la metil-*sec*-butilcetona cuando R y R′ representen los grupos metilo y etilo.

11. Tautomería ceto-enólica. En el curso de nuestro estudio hemos observado que el acetaldehído (Pág. 83) y la acetona (Pág. 177) muestran tautomería.

El acetoacetato de etilo es un ejemplo importante de los compuestos tautómeros, porque no sólo muestra las propiedades de una cetona y de un compuesto enólico, sino también porque sus formas ceto y enol pueden separarse con relativa facilidad. La forma ceto



Acetoacetato de etilo

Forma ceto Forma enólica

del éster puede obtenerse en forma cristalina enfriando una solución del éster en *n*-hexano hasta −78° con hielo seco (dióxido de carbono sólido). Cuando se introduce cloruro de hidrógeno gaseoso en una suspensión de la sal sódica del acetoacetato de etilo en hexano a −78°, se precipita el cloruro de sodio, evaporando el

hexano *al vacío* que da la forma enólica del éster como un aceite incoloro. A temperatura ambiente se restablece el equilibrio de los dos tautómeros.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. A partir del acetoacetato de etilo y cualquier otra sustancia que sea necesaria, demuestre cómo es posible sintetizar los compuestos siguientes:

   (*a*) acetona
   (*b*) metil-*n*-propilcetona
   (*c*) 3-metilpentanona-2.

2. Escriba las fórmulas para las formas ceto y enol de cada uno de los siguientes compuestos:

   (*a*) dietilcetona
   (*b*) acetoacetato de *n*-butilo
   (*c*) acetilacetona (pentanodiona-2,4)
   (*d*) malonato de dietilo

3. Escriba las ecuaciones correspondientes a tres métodos para preparar el ácido láctico.

4. Compare los α-, β- y γ-oxiácidos con respecto a su comportamiento cuando se calientan o tratan con un ácido mineral.

5. Escriba las fórmulas estructurales del ácido málico, cumárico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido pirúvico y ácido salicílico.

6. En solución alcohólica el acetoacetato de etilo se encuentra principalmente en la forma ceto (alrededor de 98% de ceto y 2% de enol), pero en solución de *n*-hexano alrededor de 48% del éster está en forma enólica. Proponga una explicación para este comportamiento.

Jean Baptiste André Dumas[1]

◆◆◆ 17

Aminoácidos y Proteínas

I. AMINOACIDOS

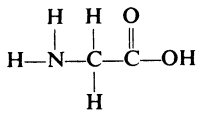
La hidrólisis de las proteínas produce principalmente alfa aminoácidos acompañados de pequeñas cantidades de carbohidratos (Pág. 367), purinas (Pág. 298), y pirimidinas (Pág. 412). Por consiguiente, los aminos son sustancias de gran interés biológico. El ácido aminoacético es el más sencillo de los ácidos obtenidos a partir de las proteínas y va acompañado por más de dos docenas de otros aminoácidos. Las fórmulas de algunos de los más comunes de estos aminoácidos se dan en los Cuadros 10 y 11.

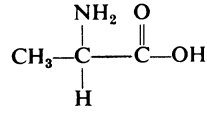
1. Aminoácidos esenciales. Determinados aminoácidos son absolutamente esenciales para el hombre y deben incluirse en la dieta alimenticia si se espera un desarrollo normal en los jóvenes y mantener el estado natural en el adulto. En los Cuadros 10 y 11 los aminoácidos esenciales se señalan mediante asteriscos.

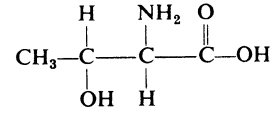
[1] Jean Baptiste André Dumas (1800-1884), químico francés, fue profesor en la Sorbona. Asociamos su nombre con la determinación del nitrógeno, con un método para medir las densidades de vapor y con varios fenómenos de la química orgánica. Fue también un precursor del estudio de la química de la sangre.

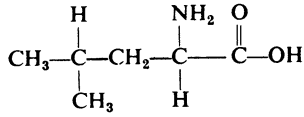
CUADRO 10. AMINOACIDOS NEUTROS

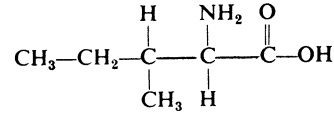
(Un grupo carboxilo, un grupo amino)

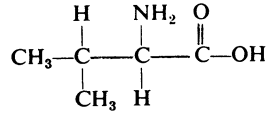

Glicina

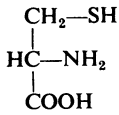

Alanina

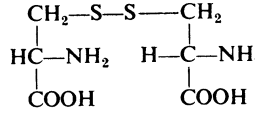

Treonina*

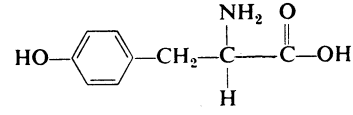

Leucina*

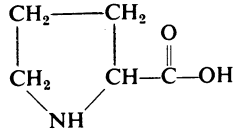

Isoleucina*

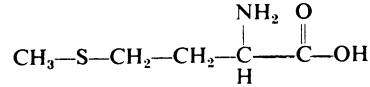

Valina*

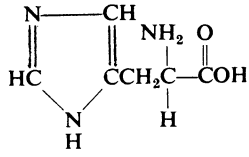

Cisteína

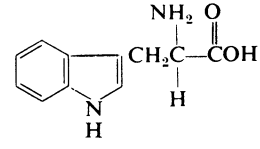

Cistina

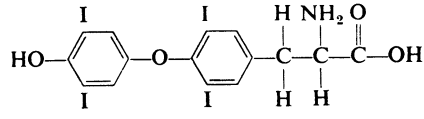

Tirosina


Prolina


Metionina*

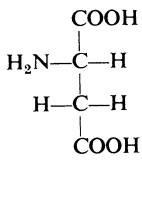

Histidina*


Triptófano*

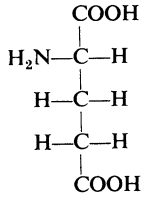

Tiroxina

CUADRO 11. AMINOACIDOS ACIDOS

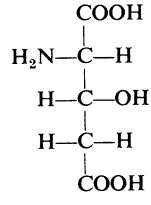
(Dos grupos carboxilo, un grupo amino)



Acido aspártico



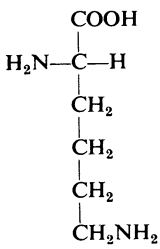
Acido glutámico



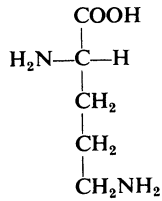
Acido oxiglutámico

AMINOACIDOS BASICOS

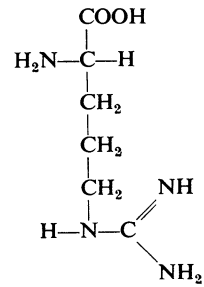
(Un grupo carboxilo, dos grupos amino)



Lisina*



Ornitina



Arginina*

Como no todos los aminoácidos esenciales se encuentran en cada una de las proteínas utilizadas como alimento, se comprende perfectamente que una dieta monótona y restringida, fácilmente resulta inadecuada para mantener la salud. En la Tabla 19 se muestran algunos de los aminoácidos importantes que se hallan presentes en las tres proteínas más comunes.

2. Aislamiento de aminoácidos a partir de las proteínas. La hidrólisis de las proteínas, con producción de una mezcla de aminoácidos puede efectuarse por medio de enzimas o hirviéndolas con soluciones diluidas de ácido o álcalis. Si una determinada proteína es particularmente rica en algún aminoácido, ese ácido a menudo puede separarse de los otros productos de hidrólisis mediante una cristalización fraccionada. En esta forma fue obtenida la glicina a partir de la hidrólisis de la gelatina (que contiene cerca de 25% de glicina) por Braconnet (1820). Un experimento de laboratorio muy

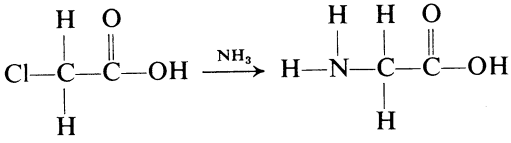
común consiste en la preparación del ácido L(+)-glutámico por hidrólisis del gluten del trigo. La separación de la mezcla de aminoácidos mediante la cristalización fraccionada es muy difícil y no se pueden obtener resultados cuantitativos. Tampoco pueden separarse los aminoácidos mediante destilación fraccionada, porque la mayoría de ellos se descomponen al fundir. Sin embargo, Emil Fischer, a quien tanto adeudamos por sus investigaciones sobre los aminoácidos y proteínas, descubrió, en 1901, que los ésteres de estos ácidos pueden destilarse sin descomponerse. Así, se encontró que las mezclas de los aminoácidos pueden esterificarse y los ésteres pueden separarse por destilación fraccionada, después de la cual se pueden obtener los ácidos individuales mediante la hidrólisis de los ésteres. En principio, el proceso es comparativamente sencillo; sin embargo, en la práctica requiere un trabajo largo y laborioso, involucrando varios procedimientos.

3. Síntesis de aminoácidos. Los aminoácidos pueden sintetizarse mediante varios procesos. Dos de los más simples involucran la reacción de ácidos α-halogenados con el amoníaco o con la ftalimida.

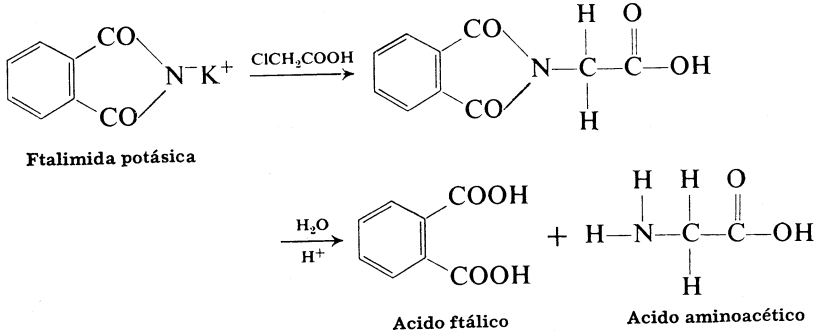
TABLA 19. AMINOACIDOS QUE SE ENCUENTRAN EN LAS PROTEINAS NEUTRALES

Acido	Caseína (leche) %	Albúmina (huevo) %	Gelatina %
(+)-Alanina	1.8	2.	8.7
(+)-Arginina	3.8	5.6	9.
(−)-Acido aspártico	4.1	6.2	3.4
(−)-Cistina	0.3	2.0	0.1
(+)-Acido glutámico	21.8	14.0	5.8
Glicina	0.4	0.0	25.5
(−)-Histidina	2.6	2.8	0.9
(+)-Acido oxiglutámico	10.5	——	——
(−)-Oxiprolina	0.2	——	14.4
(−)-Leucina	9.4	10.7	7.1
(+)-Lisina	7.6	5.0	5.9
(−)-Fenilalanina	3.9	5.1	1.4
(−)-Prolina	8.0	4.0	9.5
(−)-Triptófano	2.2	1.3	0.0
(−)-Tirosina	6.5	4.2	0.01
(+)-Valina	7.9	2.5	0.0

3.1 *A partir de ácidos halogenados.* El ácido aminoacético se produce a partir del ácido cloroacético y el amoníaco.



3.2 *A partir de la ftalimida (síntesis de Gabriel).* La sal potásica de la ftalimida (Cap. 9) se usa frecuentemente para la preparación de aminas o aminoácidos. Se puede recuperar en forma de ácido ftálico, el cual se convierte en ftalimida, al reaccionar con el amoníaco y puede ser usado nuevamente.

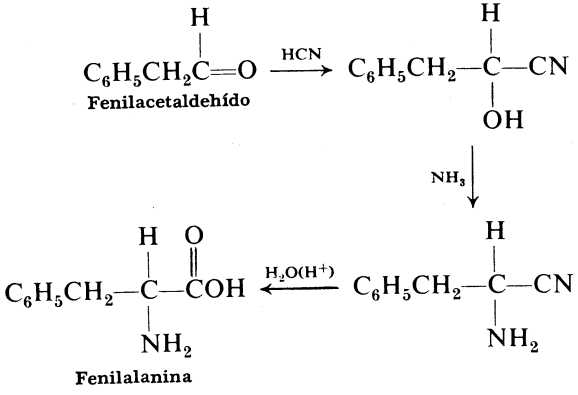


Ftalimida potásica

Acido ftálico

Acido aminoacético

3.3 *A partir de los aldehídos.* La síntesis de Strecker de α-aminoácidos a menudo es muy conveniente, ya que se parte de aldehídos que son fácilmente asequibles.



Fenilacetaldehído

Fenilalanina

Los primeros dos pasos pueden efectuarse en una operación dejando que el aldehído reaccione con una solución conteniendo

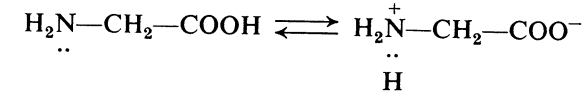
cianuro de potasio y cloruro de amonio. La cianhidrina formada primero, reacciona rápidamente con el amoníaco, dando el aminonitrilo, el cual puede hidrolizarse hasta aminoácido.

REACCIONES DE LOS AMINOACIDOS

Los aminoácidos contienen dos grupos reativos, el amino y el carboxilo, cada uno de los cuales modifica de tal manera el carácter del otro que no es posible considerar estas sustancias como aminas o ácidos. El carácter ácido está neutralizado por la basicidad del grupo amino y la molécula existe principalmente como una sal interna. Será conveniente discutir, en primer lugar, esta interacción de los radicales amino y carboxilo para luego pasar a las propiedades que pueden atribuirse a cada uno de ellos.

4. Interacción de los grupos amino y carboxilo.

4.1 *Zwitterion o ion dipolar.* El grupo carboxilo tiene la capacidad de perder un protón (acidez) mientras que el grupo amino puede aceptar un protón (basicidad). Por consiguiente, la molécula existe principalmente como una sal interna llamada un "zwitterion" o "ion dipolar". La naturaleza salina de un aminoácido queda demostrada por su elevado punto de fusión, escasa solubilidad en disolventes orgánicos y gran solubilidad en el agua.

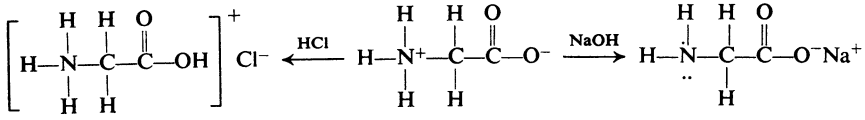


Aunque el ion dipolar tiene unas estructuras con valencias iónicas, es un pobre conductor de la electricidad, porque las porciones negativa y positiva no tienen libertad para emigrar independientemente.

4.2 *Puntos isoeléctricos.* El ion dipolar de un aminoácido es anfótero, pues puede perder o ganar un protón. Para cada aminoácido existe un valor definido de *p*H en el cual el aminoácido tiene la misma tendencia para formar cationes o aniones y tiene una carga neta igual a cero. Este valor del *p*H se conoce como el "punto isoeléctrico". Para los ácidos monoaminocarboxílicos este valor es aproximadamente 6; para los ácidos monoaminodicarboxílicos es cercano a 3; y para los ácidos diaminomonocarboxílicos es aproximadamente 9.

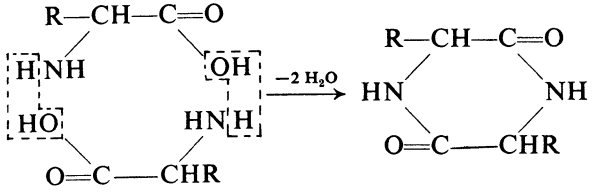
4.3 *Acción Buffer (amortiguadora) de un aminoácido.* Ya que un aminoácido puede ganar o perder un protón, no es sorprendente encontrar que la adición de una pequeña cantidad de un ácido o

base a una proporción molecular relativamente grande de un aminoácido causa un pequeñísimo o aun insignificante cambio en el valor del *p*H de la solución; esto es, el aminoácido actúa como un buffer (amortiguador) y, si está presente en una cantidad suficiente, tiende a mantener la concentración del ion hidrógeno de la solución en un valor constante.



Clorhidrato de glicina (Acido) — Glicina (Forma de ion dipolar) — Aminoacetato de sodio (Básico)

4.4 *Formación de una diamida interna.* Cuando un α-aminoácido se calienta pierde agua convirtiéndose en su diamida cíclica, llamada "dicetopiperazina". Los ésteres de los α-aminoácidos dan una reacción similar por pérdida de alcohol. El proceso es comparable a la formación de láctidas a partir de α-oxiácidos (Pág. 343).



La hidrólisis completa de la dicetopiperazina regenera el aminoácido; la hidrólisis parcial produce un dipéptido (Pág. 359).

5. Reacciones del grupo amino.

5.1 *Sales con los ácidos.* La formación del clorhidrato de un aminoácido fue demostrada en la sección anterior.

5.2 *Desprendimiento del nitrógeno con ácido nitroso.* El grupo amino primario reacciona con el ácido nitroso en la forma usual y el volumen del nitrógeno liberado sirve para medir la cantidad del aminoácido presente (método de Van Slyke).

$$NH_2CH_2COOH + ONOH \longrightarrow HOCH_2COOH + N_2 + H_2O$$

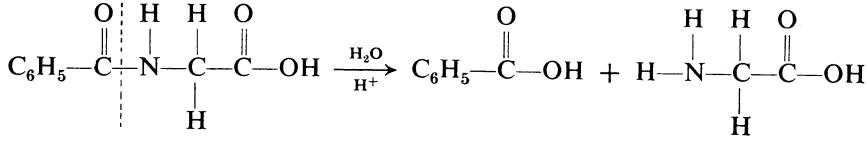
Glicina — Acido nitroso — Acido glicólico

5.3 *Acilación de los aminoácidos.* Los cloruros de acilo, tales como el cloruro de acetilo o cloruro de benzoilo, convierten los aminoácidos en derivados acilados del grupo amino (amidas) con la consiguiente pérdida de basicidad en el grupo amino, consecuentemente los derivados de acilo (benzoilglicina, por ejemplo) son ácidos.

$$C_6H_5COCl + H_2N{-}CH_2COOH \longrightarrow C_6H_5CO{-}NH{-}CH_2COOH + HCl$$

Benzoilglicina (ácido hipúrico)

La benzoilglicina se encuentra en la orina de todos los vertebrados estando presente en cantidades considerables en la orina del caballo, de donde proviene su nombre de "ácido hipúrico" (Gr. *hippos*, caballo). Estas sustancias se hidrolizan fácilmente en el enlace amido, así el ácido hipúrico produce ácido benzoico y glicina.

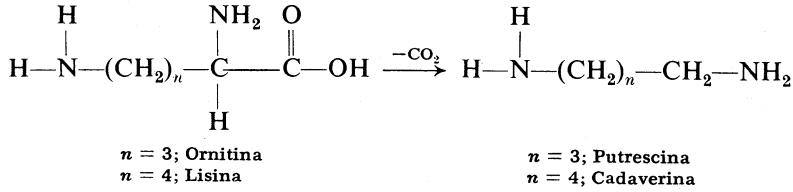


El ácido benzoico ingerido es eliminado por el organismo como ácido hipúrico. Un experimento de laboratorio muy común para efectuar la síntesis biológica del ácido hipúrico consiste en tomar por vía oral cinco gramos de benzoato de sodio puro y aislar luego el ácido hipúrico eliminado en la orina. En el organismo humano este proceso sirve para eliminar los ácidos orgánicos. En las aves, la ornitina desempeña un papel similar.

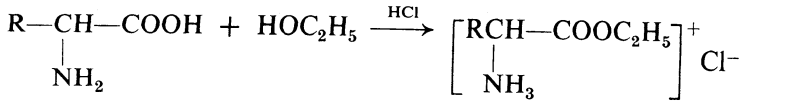
6. Reacciones del grupo carboxilo.

6.1 *Sales con las bases.* La formación de las sales del grupo carboxilo se demostró en §4.3.

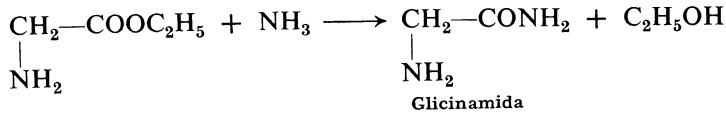
6.2 *Descarboxilación.* Los aminoácidos pierden anhídrido carbónico y producen aminas cuando se les calienta en un disolvente inerte o cuando se les hierve con una solución de hidróxido de bario. Las bacterias de la putrefacción llevan a cabo una eliminación similar de anhídrido carbónico.



6.3 *Esteres con alcoholes.* Los aminoácidos forman ésteres al hervirlos con alcohol en presencia de cloruro de hidrógeno (método de Fischer). Primero se forma el clorhidrato del éster y el éster libre se obtiene por la acción de una base (frecuentemente AgOH).

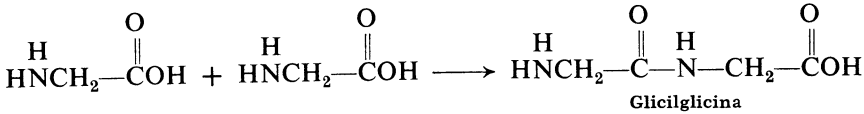


6.4 *Formación de amidas.* Los ésteres de los aminoácidos producen amidas en la forma habitual por reacción con el amoníaco. Estas amidas son francamente básicas y absorben anhídrido carbónico del aire.



Glicinamida

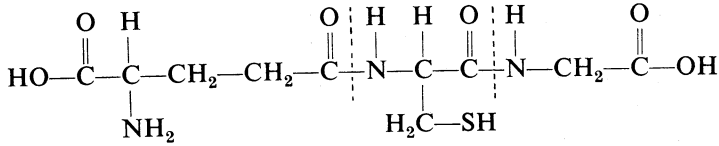
6.5 *Formación de péptidos.* El grupo carboxilo de una molécula de aminoácido puede reaccionar con el grupo amino de otra molécula vecina con el resultado de que los aminoácidos pueden formar amidas entre ellos mismos.



Glicilglicina

Principio de formación de un péptido

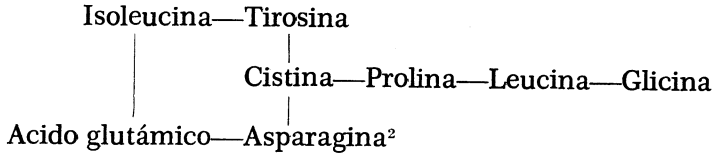
La glicilglicina representa el caso más sencillo de una combinación de este tipo entre dos moléculas de un aminoácido. Estas amidas formadas intermolecularmente se llaman "péptidos". La glicilglicina, por ejemplo, es un dipéptido, ya que está formada por dos moléculas de aminoácido. La reacción puede continuarse por ambos extremos de la molécula del dipéptido, resultando en la formación de un tripéptido, tetrapéptido, etc.



Glutamilcisteinilglicina (glutatión), un tripéptido

Las proteínas que estudiaremos ahora son esencialmente polipéptidos, en los que el número de moléculas de aminoácidos que entran en la formación de una molécula de una proteína oscila ordinariamente de 300 y 1 000, aunque en algunos casos las cifras pueden ser mayores de 100 000.

OXITOCINA. La hormona oxitocina, que interviene en la contracción del útero se demostró recientemente que tiene la estructura de un péptido.



Oxitocina

Como la cistina tiene dos grupos amino, así como dos grupos carboxilos, se puede combinar con los otros aminoácidos, como se indica en la secuencia anterior de unidades de aminoácidos.

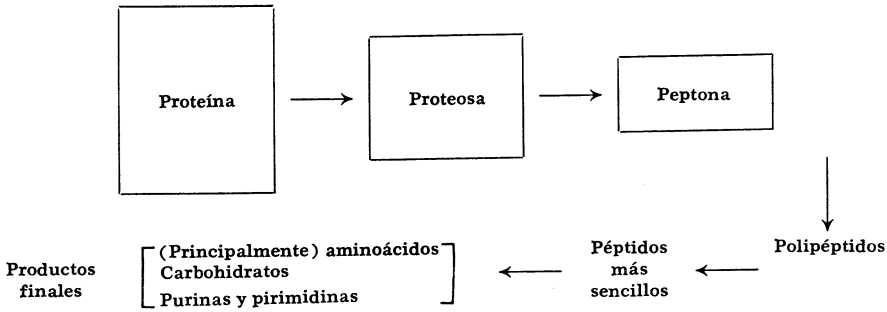
II. PROTEINAS

7. Generalidades sobre la naturaleza de las proteínas. Las proteínas son sustancias complejas producidas por los seres vivos y asociadas a la materia viva. En su forma física las proteínas pueden ser *fibrosas* como en la seda, pelo, plumas, etc., o *globulares* como en las proteínas comestibles de la leche, huevos, carne y otros alimentos. A diferencia de las proteínas fibrosas, aquellas que tienen naturaleza globular son dispersables (a menudo llamadas solubles) en el agua, en esta forma se pueden separar de las sales simples mediante la diálisis, ya que las proteínas no se difunden a través del pergamino o membranas animales. Las dispersiones coloidales de las proteínas pueden coagularse por el calor o por la adición de varios reactivos, tales como los ácidos minerales, álcalis, o alcohol. Estos reactivos producen cambios en las proteínas a los que se denominan "desnaturalización".

Por su tamaño molecular las proteínas quedan dentro de la clasificación de "moléculas gigantes", y sus pesos moleculares oscilan de 15 000 a 40 000 000, o aún más. Por su estructura química son, en su mayor parte, de naturaleza peptídica con la unión, particularmente en las nucleoproteínas, de ciertos grupos prostéticos (Gr. *pros,* sobre; *tithenai,* colocado). Una sustancia que en esta forma puede estar adicionada a la porción principal de la molécula de una proteína generalmente es uno de los ácidos nucleicos, los cuales por hidrólisis, producen purinas, pirimidinas, carbohidratos, y ácido fosfórico.

La descomposición hidrolítica de una molécula proteica es un proceso gradual por el cual la molécula gigante de la proteína se convierte en un producto cuyo peso molecular va disminuyendo escalonadamente. El procedimiento puede representarse en la forma esquemática que aparece en la siguiente página.

[2] Asparagina, la monoamida del ácido aspártico que tiene la fórmula $H_2NCO—CH_2—CHNH_2—COOH$.



Los aminoácidos exceden considerablemente en abundancia a los carbohidratos, purinas y pirimidinas, pareciendo que una molécula de proteína logra su gran tamaño por la combinación de muchas unidades de aminoácido junto con unas cuantas moléculas de los otros productos de hidrólisis.

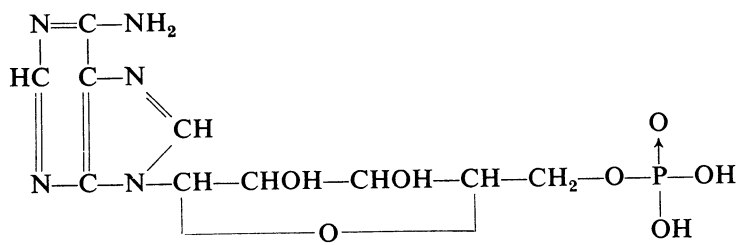
Entre las muchas líneas de evidencia que soportan la estructura de tipo peptídico de una proteína están las siguientes:

(1) Las proteínas mismas tienen relativamente pocos grupos amino o carboxilo, pero se producen en abundancia los aminoácidos que contienen estos grupos cuando se hidroliza una molécula de proteína.

(2) En algunos casos los dipéptidos (u otros péptidos de bajo peso molecular) han sido aislados a partir de los productos de la hidrólisis de una proteína.

(3) En sus clásicas investigaciones sobre los polipéptidos, Emil Fischer logró preparar un péptido con dieciocho unidades de aminoácido (quince de glicina y tres de leucina), el cual dio positiva la prueba de biuret (Pág. 363).

8. Acidos nucleicos. La hidrólisis de las nucleoproteínas proporciona proteínas y ácidos nucleicos. Estos últimos por una hidrólisis moderada experimentan rupturas formándose un gran número de nucleótidos, cada uno de los cuales por hidrólisis posterior da una base de purina o de pirimidina (como la adenina o la guanina), ácido fosfórico y un carbohidrato. Hasta lo que se conoce actualmente el carbohidrato es la D(−) ribosa (Pág. 373) o desoxirribosa.



Monofosfato de adenosina (AMP)

El importante ácido adenílico de los músculos (monofosfato de adenosina) sirve como un ejemplo de los nucleótidos.

PROPIEDADES QUIMICAS DE LAS PROTEINAS

Las propiedades químicas de las proteínas que consideramos aquí se limitarán a las que se aplican a la determinación del porcentaje de proteína en los cereales y a ciertas pruebas cualitativas de las mismas.

9. Análisis de las proteínas. El porcentaje de proteína en la harina de trigo o en otros productos alimenticios se determina dosificando su contenido de nitrógeno. Puesto que la mayoría de las proteínas de los alimentos contienen cerca de un dieciséis por ciento de nitrógeno, el porcentaje de nitrógeno multiplicado por 6.25 ($^{100}/_{16}$) da el porcentaje de proteína en la muestra.

Aunque la determinación del porcentaje de proteína en una muestra determinada se puede calcular con facilidad, como ya se describió a partir del contenido de nitrógeno, la separación de las proteínas individuales y la determinación de la estructura de cada una es una tarea excesivamente complicada. Un instrumento que ayuda a la separación de las proteínas es la centrífuga de alta velocidad (ultracentrífuga), la cual hace posible el aislar las proteínas de diferentes pesos moleculares.

Después de que se purifica una proteína, la cual en algunos casos puede obtenerse en forma cristalina, se ha hidrolizado hasta sus aminoácidos constituyentes. El problema de identificar y separar los aminoácidos, así como el de determinar el orden en el que están unidos los aminoácidos por los enlaces de amida, es aún muy complejo. Se han encontrado dos procedimientos útiles, la *cromatografía* en papel y la *electroforesis*. Los métodos cromatográficos dependen de la diferencia en solubilidad en el agua de varios aminoácidos y en otros disolventes como el butanol, que sólo es ligeramente soluble en el agua. Si una tira de papel, la cual tiene adsorbida sobre las moléculas de celulosa una fase estacionaria de agua, se humedece en la parte superior con una gota de una solución de aminoácidos y después se sujeta al flujo descendente del butanol, los aminoácidos de mayor solubilidad en el butanol (carácter lipofílico) serán arrastrados a lo largo de la tira de papel por el disolvente orgánico (fase móvil). Los aminoácidos de mayor solubilidad en el agua (carácter hidrofílico) permanecen relativamente estacionarios. Así los diferentes aminoácidos se llegan a separar en bandas.

La separación de los aminoácidos por electroforesis se basa en las diferencias en los puntos isoeléctricos de varios aminoácidos. A un valor fijo de *p*H algunos de los aminoácidos son aniones mientras otros son cationes. Por consiguiente, en tanto que los aminoácidos presentes en la solución difieren lo suficiente en el punto isoeléctrico, la electrólisis de una solución se dividirá en dos porciones, cada una de las cuales puede ser separada posteriormente por electroforesis repetidas, usando valores adecuados de *p*H.

10. Pruebas de las proteínas. Se han desarrollado numerosas pruebas en tubo de ensayo para las proteínas. Algunas de ellas revelan la presencia o ausencia de proteínas en general, mientras otras pueden usarse para determinar algunos aminoácidos en particular u otros grupos reactivos dentro de la molécula proteica.

10.1 *Reacción biuret.* El biuret (Pág. 296) y otras sustancias que contienen dentro de la molécula varios grupos amidos muy cercanos dan una coloración (usualmente púrpura) cuando se les añade un poco de sulfato de cobre o sus soluciones alcalinas. Las proteínas, proteosas y peptonas tienen grupos amidos repetidos en sus enlaces peptídicos y dan coloraciones púrpuras en la reacción de biuret. A medida que progresa la hidrólisis de una proteína, el color producido en la prueba de biuret se decolora gradualmente a rosa y después desaparece definitivamente, ya que los péptidos más pequeños y los aminoácidos no dan la coloración. (Compare con la prueba de yodo en la hidrólisis del almidón, Pág. 383).

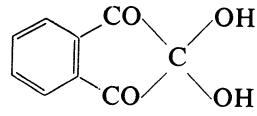
10.2 *Prueba del anillo de Heller.* Si se introduce ácido nítrico en un tubo de ensayo, de manera que forme una capa por debajo de una solución de proteína, aparece un precipitado blanco de proteína coagulada en la zona de contacto de las dos capas. Esta prueba se usa comúnmente para determinar la presencia de albúmina en la orina.

10.3 *Reacción de Millon.* El reactivo de Millon se prepara disolviendo mercurio en ácido nítrico, de aquí que consiste de una mezcla de nitratos mercúrico y mercuroso. Cuando se calienta este reactivo con una proteína, el precipitado blanco formado inicialmente cambia a rojo (parecido al tono del óxido rojo de mercurio). Esta prueba es positiva en aquellas proteínas que contienen tirosina, porque esta reacción involucra la mercuración del núcleo del fenol en posición *orto* con respecto al grupo oxhidrilo. (Véase el Cap. 6.)

10.4 *Reacción xantoproteica.* El ácido nítrico concentrado reacciona con algunas proteínas (por ejemplo, la de la piel de la mano) dando un color amarillo que se oscurece hasta anaranjado

cuando se añade un álcali. Esta reacción la dan positiva las proteínas que contienen tirosina o triptófano, la primera de las cuales está relacionada con el fenol y el último con la anilina.

10.5 *Prueba de la ninhidrina.* Las proteínas lo mismo que los α-aminoácidos dan una coloración azul a rojo violeta con la ninhidrina.



Hidrato de tricetohidrindeno
(Ninhidrina)

El hecho de que una sustancia dé positiva alguna de estas pruebas, no demuestra que sea una proteína, pero si da positiva varias de ellas es muy probable que sea una proteína.

11. Hormonas proteicas. Algunas de las hormonas son proteínas. Dos sustancias importantes de esta índole son la insulina y el ACTH (hormona adrenocorticotrópica).

La insulina, secretada por el páncreas, es esencial para el metabolismo de los carbohidratos y la carencia de una fuente adecuada de esta hormona se manifiesta por la presencia de glucosa en la orina. Uno de los aminoácidos contenidos en la insulina en una proporción extraordinariamente grande es la cistina, lo que explica el alto porcentaje de azufre que tiene esta hormona. Otro punto interesante en relación con la composición de la insulina es que contiene 0.52% de zinc.

La ACTH obtenida a partir del lóbulo anterior de la pituitaria, es una de las hormonas que estimula a algunas glándulas endocrinas para que secreten otras hormonas. (Véase cortisona, Pág. 405.) La administración de la ACTH ha sido benéfica en muchos casos de artritis reumática.

12. Virus proteicos. El virus del mosaico del tabaco, el cual a menudo es responsable por pérdidas considerables en la cosecha del tabaco, ha sido obtenido en forma cristalina y se ha demostrado que es una nucleoproteína cuyo peso molecular está cercano a 40 000 000. También han sido aislados otros virus. En un substracto apropiado tienen la habilidad de reproducirse a sí mismos y son extremadamente infecciosos. Es aparente que en el estudio del virus nos aproximemos a los límites entre los seres vivos y los inanimados.

13. Enzimas. Las enzimas son catalizadores complejos de acción altamente específica que son de importancia vital en los procesos

biológicos. En su mayoría son de dos tipos: (a) las enzimas activas en hidrólisis o en la reacción de síntesis opuesta, y (b) las enzimas asociadas con los procesos de oxidación y reducción. Ambos tipos son de carácter proteico, aunque las primeras parecen ser proteínas simples, mientras las últimas contienen varios grupos prostéticos del tipo de ácido nucleico apropiados al proceso de oxidación específica en que participan.

14. Utilización industrial de las proteínas. Además de los usos como alimentos, las proteínas se están empleando en una serie creciente de aplicaciones industriales. La caseína (de la leche) se emplea en la fabricación de adhesivos para las maderas terciadas (triplay) y los vidrios inastillables, para la fabricación de botones, hebillas y muchos otros objetos. El frijol de soja contiene considerables cantidades de proteínas que se están adaptando para usos industriales.

14.1 *Plásticos de caseína.* Durante los últimos años han alcanzado gran importancia los objetos de plástico obtenidos a partir de la caseína. En la fabricación de estos artículos la caseína de la leche descremada se coagula, se lava, se seca en un horno calentado con vapor, se endurece con formaldehído, se mezcla con plastificantes y materiales coloridos y se convierte por presión en varillas, a partir de las cuales se fabrican botones, hebillas y otros objetos.

Las telas hiladas con fibras de caseína fueron desarrolladas inicialmente por Ferretti, en Italia, en 1936. El proceso para convertir la caseína de la leche en fibras, consiste en preparar una dispersión de la caseína en una solución alcalina, en donde se efectúa la hidrólisis de las uniones cruzadas de la proteína, de esta manera las moléculas de la proteína se aproximan a la estructura lineal de la fibroína de la seda. Esta dispersión se hace pasar a presión a través de finos tubos capilares, a un baño ácido, en donde precipita como una fibra.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Nombre seis aminoácidos obtenidos a partir de las proteínas y escriba la fórmula estructural de cada uno de ellos.
2. Escriba las ecuaciones de los siguientes procesos o reacciones:
   (*a*) tres métodos para la preparación de un *alfa* aminoácido
   (*b*) glicina con ácido nitroso
   (*c*) alanina con ácido nitroso
   (*d*) glicina con cloruro de benzoílo

(*e*) glicina con una solución de hidróxido de sodio
(*f*) glicina con ácido clorhídrico
(*g*) glicina con alcohol etílico (+HCl)
(*h*) formación de un péptido (en principio).

3. Describa con exactitud los siguientes términos:

(*a*) un tripéptido
(*b*) un zwitterion (ion híbrido)
(*c*) punto isoeléctrico

4. Escriba las fórmulas estructurales para los siguientes tripéptidos:

(*a*) gliciltirosilalanina
(*b*) tirosilglicinalanina
(*c*) alanilgliciltirosina.

¿Es alguno de los compuestos anteriores idéntico con cualquiera de los otros dos? ¿Darán las tres sustancias los mismos productos en una hidrólisis completa?

5. ¿Cuál es la evidencia que se tiene sobre el enlace peptídico de una proteína?

6. Una mol de cada uno de los tripéptidos de la pregunta 4, si se tratara con ácido nitroso (*a*) antes de hidrolizarlo, ¿qué volumen de nitrógeno (T.P.E.) daría?; (*b*) ¿cuál sería el volumen del nitrógeno después de la hidrólisis?

7. ¿Cuál es el "orden de enlaces" de los aminoácidos en un dipéptido sobre el cual se han obtenido los siguientes datos:

(*a*) por hidrólisis da glicina y alanina;
(*b*) el tratamiento preliminar del dipéptido con ácido nitroso, seguido de una hidrólisis, da glicina y ácido láctico?

8. ¿Qué aminoácidos deben estar presentes en una proteína o en una molécula de polipéptido para que puedan hacerse las siguientes observaciones:

(*a*) desprendimiento de yodo cuando se descompone con ácido sulfúrico concentrado en presencia de un poco de clorato de potasio;
(*b*) la formación de un precipitado negro cuando se calienta con una solución de acetato básico de plomo;
(*c*) copulación con el cloruro de bencendiazonio (referirse a las Págs. 277 y 390;
(*d*) la presencia del indol y escatol entre los productos de descomposición (refiérase a la Pág. 412)?

9. Si una solución conteniendo ácido glutámico y licina se electroliza a *p*H 7, ¿hacia qué electrodo emigrará cada uno de los aminoácidos?

Emil Fischer[1]

◆◆◆ 18

Carbohidratos

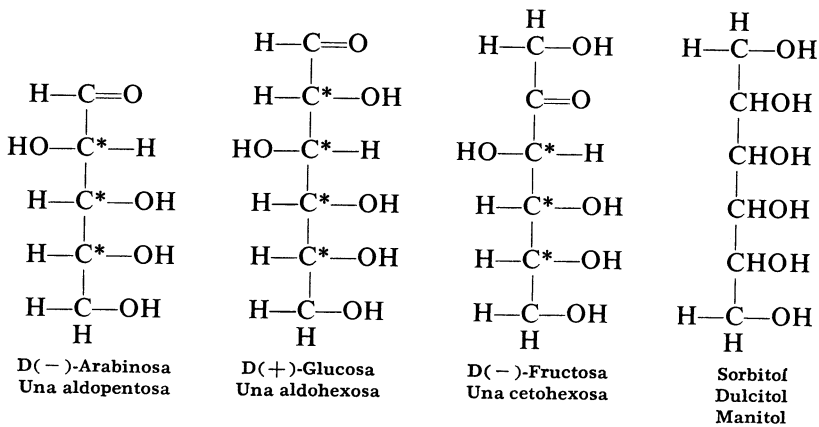
1. Introducción. Los carbohidratos comprenden los azúcares, los almidones, las celulosas y las sustancias íntimamente relacionados con ellos. Es difícil formular una definición del término "carbohidrato" que incluya todos los miembros de esta familia de compuestos, pero, a partir de las fórmulas estructurales que siguen, deberá notarse que *un carbohidrato es un polioxialdehído o una polioxicetona o una sustancia que produce por hidrólisis cualquiera (o ambos de estos tipos de compuestos)*. Por ejemplo, la glucosa y la arabinosa son polioxialdehídos, mientras que la fructosa es una polioxicetona.[2] La sacarosa (Pág. 381) no contiene ni un grupo aldehído ni cetónico, aunque por hidrólisis da glucosa y fructosa. La hidrólisis completa del almidón produce únicamente glucosa. En cada uno de los compuestos, D-(−)-arabinosa, D(+)-glucosa y D(−)-fructosa, hay varios átomos de carbono disimétricos, los cuales en las

[1] Emil Fischer (1852-1919), químico alemán, recibió su doctorado en Estrasburgo en 1874. Durante varios años fue asistente de Baeyer, en Munich, y luego impartió clases en Erlangen y Würzburg. En 1892 ocupó el lugar de A. W. von Hofmann como profesor de química en Berlín. Fischer ha sido uno de los más grandes químicos orgánicos alemanes y aportó importantes contribuciones a la química de los carbohidratos, colorantes del trifenilmetano, pirimidinas y purinas, aminoácidos, proteínas y taninos.

[2] En los azúcares aldehídicos el grupo aldehído, por virtud de ser monovalente se encuentra colocado en el extremo de la cadena; en los ceto azúcares los grupos cetónicos están antes del extremo.

fórmulas se muestran a continuación, estando marcados con asteriscos. Los alcoholes hexaoxhidrílicos (sorbitol, dulcitol, y manitol), difieren entre sí por tener diferentes configuraciones en sus centros de disimetría.

Antiguamente los químicos observaron que en muchos casos las fórmulas de un azúcar ($C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{22}O_{11}$, etc.) mostraban una relación carbono-agua por lo que sugirieron se les diera el nombre de "carbohidratos". Sin embargo, no debe dársele demasiado énfasis a esta observación, ya que una relación semejante se encuentra en muchos compuestos que tienen poca o ninguna relación con los carbohidratos. Por ejemplo, el formaldehído (CH_2O), el ácido acético ($C_2H_4O_2$), el ácido láctico ($C_3H_6O_3$), y muchas otras sustancias que tienen fórmulas que pueden considerarse como "hidratos de carbono". Inversamente algunos carbohidratos no tienen los átomos de hidrógeno y oxígeno en la relación 2 a 1 que tienen en el agua.



Los azúcares simples, como se indicó en las fórmulas anteriores, a menudo se clasifican como aldopentosas, aldohexosas, cetohexosas, etc., como un medio para indicar si el azúcar es un aldehído o una cetona y para señalar el número de átomos de oxígeno que hay en la molécula.

2. Nomenclatura y clasificación de los carbohidratos. Los nombres de los carbohidratos se caracterizan por la terminación "osa". Así, tenemos los de glucosa, fructosa, maltosa, y otros nombres similares para azúcares individuales. Los principales grupos de los carbohidratos se designan como monosacáridos, disacáridos, trisacáridos y polisacáridos. Los monosacáridos comprenden todos los carbohidratos sencillos que no pueden hidrolizarse en sustancias de menor estructura molecular. Los disacáridos incluyen aquellos carbohidratos que pueden hidrolizarse en dos azúcares simples. De la misma

manera, un trisacárido proporciona por hidrólisis tres moléculas de monosacáridos y una molécula de polisacárido origina muchas moléculas de monosacáridos. Todos los carbohidratos, con excepción de los polisacáridos, se disuelven en el agua, poseen un sabor más o menos dulce y son llamados azúcares.

MONOSACARIDOS

3. Síntesis de azúcares sencillos. Ya que muchos compuestos orgánicos pueden prepararse sintéticamente y a menudo con bajo costo, inmediatamente surge la pregunta sobre la síntesis de los azúcares. Algunos de los carbohidratos se han preparado en el laboratorio, pero su costo es elevado y la humanidad todavía depende de la naturaleza para obtener los carbohidratos que requiere en grandes cantidades.

CUADRO 12. CLASIFICACION DE LOS CARBOHIDRATOS

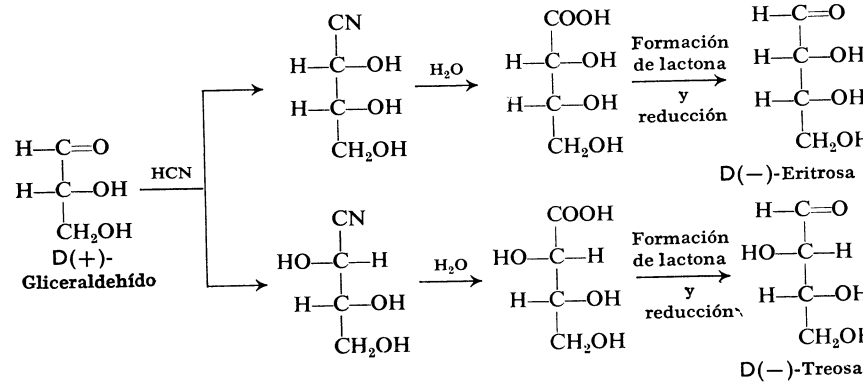
Monosacáridos		Disacáridos ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	Polisacáridos
Pentosas ($C_5H_{10}O_5$)	Hexosas ($C_6H_{12}O_6$)		Pentosanas ($C_5H_8O_4)_n$
Aldo Arabinosa Xilosa Lixosa Ribosa	*Aldo* Glucosa Gulosa Manosa Galactosa Talosa Alosa Altrosa Idosa	Sacarosa Lactosa Maltosa Celobiosa	Arabana Xilana
Ceto Ribulosa Xilulosa	*Ceto* Fructosa Sorbosa	Trisacáridos ($C_{18}H_{32}O_{16}$) Rafinosa	Hexosanas ($C_6H_{10}O_5)_n$ Almidón Glucógeno Inulina Celulosa
			Derivados de los carbohidratos
			Hemilcelulosas Gomas Mucílagos Sustancias pécticas

3.1 *"Formosa" a partir del formaldehído.* Butlerow (1861) y posteriormente Loew obtuvieron un jarabe dulce por la autocondensación del formaldehído en presencia de agua de cal. El azúcar así producido se denominó "formosa", está constituido por una mezcla de glucosa, fructosa y otras aldosas y cetosas.

$$6\,CH_2O \xrightarrow{Ca(OH)_2} C_6H_{12}O_6$$

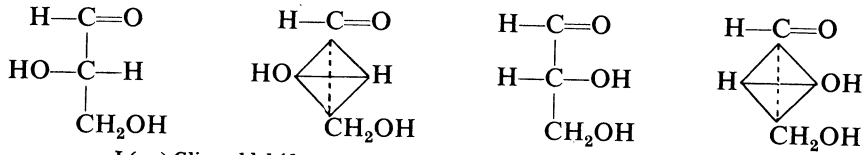
3.2 *La síntesis de Kiliani.* Alrededor de 1886, Kiliani empleó la adición del ácido cianhídrico al grupo aldehído de un azúcar como un medio para incrementar en uno el número de átomos de carbono de una aldosa. En esta reacción el átomo de carbono del carbonilo se torna disimétrico, y la conversión del grupo ciano en un aldehído produce dos nuevos azúcares. La síntesis de dos aldotetrosas a partir del D-gliceraldehído proporciona el ejemplo más simple de la reacción de Kiliani.

Mediante el uso de la síntesis de Kiliani es posible sintetizar una serie de aldosas incrementando de una en una los átomos de carbono. Así, el aldehído glicérico (la aldosa más sencilla) puede transformarse en dos aldotetrosas, cada una de las cuales, a su vez, por repetición del proceso de Kiliani, dan lugar a dos aldopentosas. En esta forma, a partir de azúcares simples se ha sintetizado una serie de azúcares que se extiende hasta las decosas ($C_{10}H_{20}O_{10}$). (Véase el Cuadro 13.)



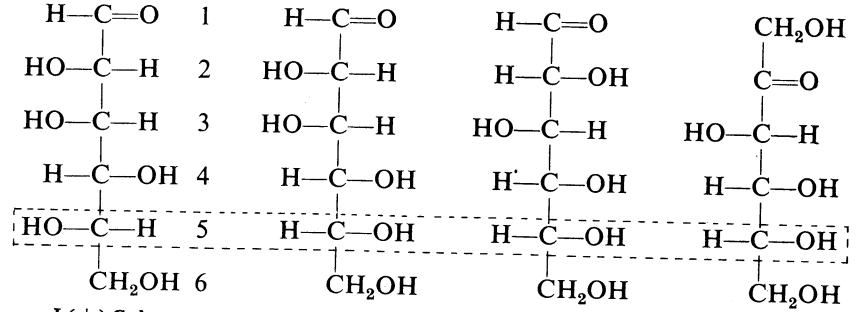
4. Configuración de los monosacáridos. Usualmente los carbohidratos contienen varios átomos de carbono disimétricos y la determinación de sus configuraciones estereoquímicas presenta problemas muy difíciles. Sin embargo, estos problemas pueden simplificarse relacionando las aldosas superiores con la aldosa más simple, el gliceraldehído, que sólo contiene un átomo de carbono disimétrico.

Los carbohidratos que pueden sintetizarse a partir del D-gliceraldehído (por ejemplo, por el método de Kiliani) se dice que pertenecen a la serie "D". Por consiguiente, las aldotetrosas cuya síntesis se muestra en §3.2 tienen la letra "D" de la serie. La dirección de la rotación se indica por (+), si es *dextro;* por (−) si es *levo.*



L(−)-Gliceraldehído D(+)-Gliceraldehído

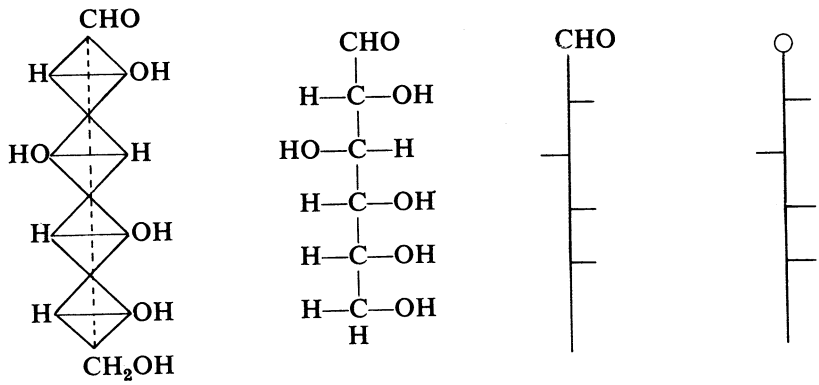
En las representaciones planares de las configuraciones tetraédricas de los gliceraldehídos se entiende que la línea sólida que une los grupos H y OH está arriba del plano del papel. De aquí que, en una fórmula de proyección el grupo OH del D(+)-gliceraldehído esté a la derecha del observador; en el isómero L(−) esté a la izquierda. En todos los azúcares que pueden sintetizarse a partir del D-gliceraldehído la configuración en el átomo del carbono disimétrico más alejado del grupo aldehído es de tal naturaleza que el grupo oxhidrilo se muestra a la derecha. En todos los azúcares de la serie "L", este grupo oxhidrilo (sobre el átomo de carbono No. 5 de las siguientes fórmulas) está a la izquierda.



L(+)-Gulosa (Un azúcar de la serie "L") D(+)-Manosa D(+)-Glucosa (Azúcares de la serie "D") D(−)-Fructosa

Por lo tanto, la letra "D" que antecede al nombre de un azúcar, denota sólo un tipo de configuración estereoquímica y no tiene relación con la dirección de la rotación.

Al escribir una fórmula para mostrar la configuración de un azúcar que tiene varios átomos de carbono disimétrico, [por ejemplo, D(+)-glucosa], resulta inconvenientemente la representación con tetraedros, por lo que a menudo se reemplaza por las fórmulas de proyección o uno de los siguientes esquemas abreviados.

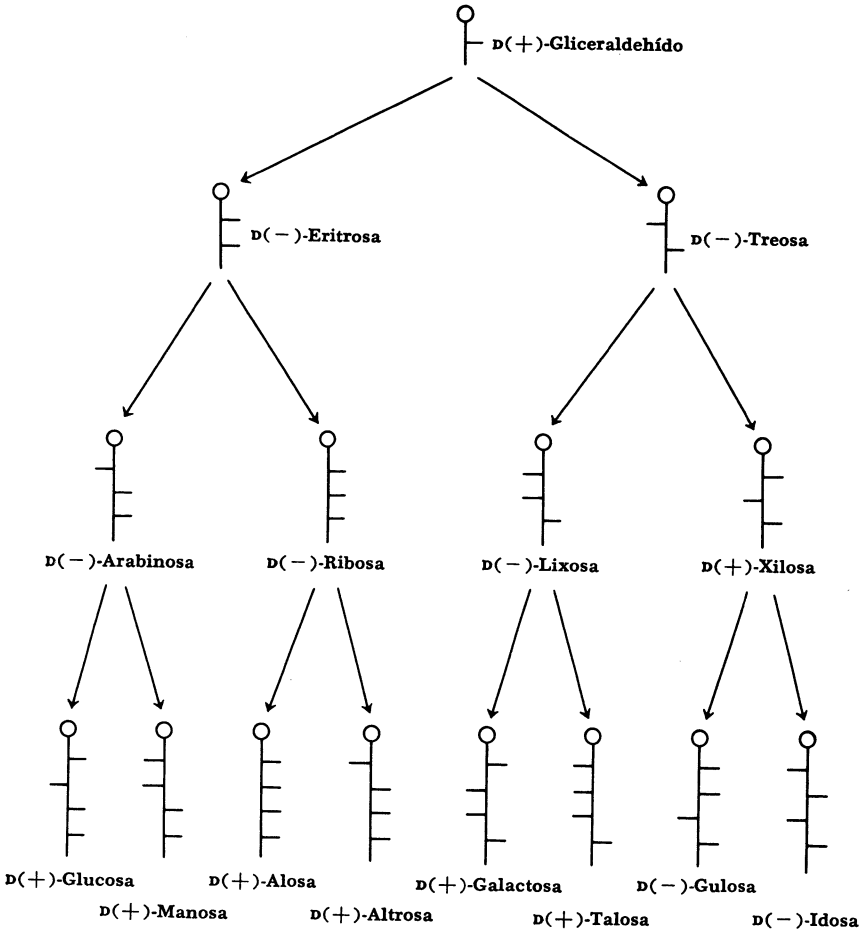


Representaciones configuracionales de la D(+)-glucosa

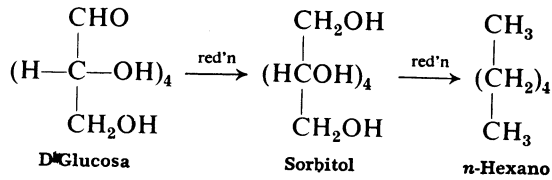
En el Cuadro 13 se muestran las series de las aldotetrosas, aldopentosas y aldohexosas que pueden prepararse a partir del D(+)-gliceraldehído. Para ahorrar espacio el grupo aldehído se representa por un círculo pequeño (siempre en la parte superior de la cadena de átomos de carbono), y se entiende que el grupo de alcohol primario está en el extremo inferior de la cadena. El Cuadro 13 muestra sólo la serie D; por supuesto, existe la correspondiente serie L. De donde, en la estructura *aldehído* habrá 16 aldohexosas estereoisómeras (2^4 debido a la presencia de cuatro átomos de carbono disimétrico en una molécula disimétrica), pero cada uno de los dieciséis origina dos estructuras del tipo de *alfa, beta,* lactol, que se muestra en la Pág. 376, lo que hace un total de treinta y dos fórmulas. Así tenemos los aldehídos D-glucosa, α-D-glucosa y la β-D-glucosa, aunque sólo las últimas dos formas de la D-glucosa han sido aisladas. La glucosa cristalina que se maneja comercialmente tiene la estructura α-D-glucosa.

5. Reacciones químicas de la glucosa. Los monosacáridos de la serie aldo tienen muchas propiedades químicas en común. En cada caso el grupo aldehído muestra su acción reductora, su capacidad para formar un producto de adición con el ácido cianhídrico, y la formación de una oxima con la hidroxilamina, los grupos alcohólicos de estos azúcares pueden acetilarse con el anhídrido acético, la única diferencia estriba en que un azúcar como la glucosa con sus cinco grupos oxhidrílicos requiere más agente acetilante que la xilosa (una aldopentosa), que sólo tiene cuatro de estos grupos. Las reacciones de la glucosa sirvieron como ejemplos típicos de las propiedades de los azúcares aldehídicos sencillos.

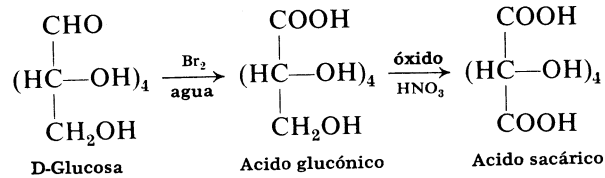
CUADRO 13. RELACION DE LOS D-ALDOSA AL D-GLICERALDEHIDO



5.1 *Reducción.* El primer producto de reducción de la glucosa es el alcohol hexaoxhidrílico llamado sorbitol. La reducción completa produce *n*-hexano.



5.2 *Oxidación.* La oxidación de la glucosa con el agua de bromo produce el ácido glucónico[3] por transformación del radical aldehído en grupo carboxilo. Una oxidación posterior del ácido glucónico (o directamente de la glucosa) con ácido nítrico diluido (dens. 1.15) da lugar a la oxidación del grupo alcohólico primario hasta un grupo ácido (se forma el ácido sacárico).

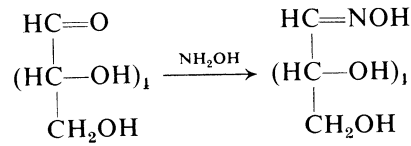


D-Glucosa Acido glucónico Acido sacárico

La oxidación de la glucosa por medio del reactivo de Tollens, la solución de Fehling, o de Benedict dan como primer producto el ácido glucónico y la oxidación continúa en la solución alcalina, formándose numerosos productos de degradación de la glucosa de los cuales no todos son conocidos.

5.3 *El ácido cianhídrico.* Se adiciona al grupo aldehído de la glucosa en la forma usual y la cianhidrina de la glucosa obtenida en esta forma puede usarse para preparar una aldopentosa (véase la síntesis de Kiliani, Pág. 370).

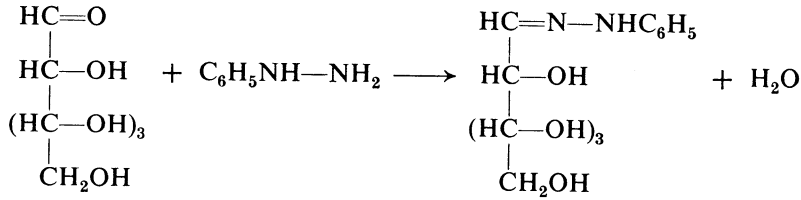
5.4 *Hidroxilamina.* La glucosa se comporta como un aldehído típico formando con la hidroxilamina una oxima.



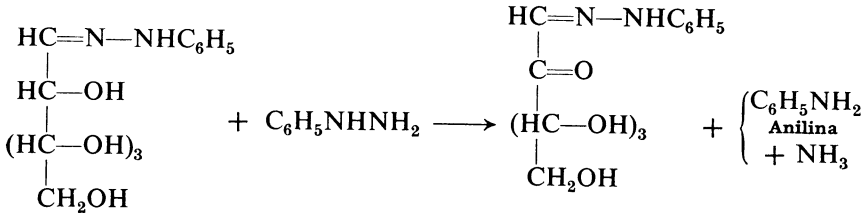
5.5 *Fenilhidracina.* Se recordará que los aldehídos y las cetonas forman fenilhidrazonas, con la fenilhidracina (Pág. 192). Fischer ensayó esta reacción con la glucosa y encontró que se obtenía una dihidrazona de la glucosa a la que llamó "osazona".

En las reacciones precedentes se utilizan tres moléculas de la fenilhidracina. Las osazonas son particularmente útiles para la identificación de los azúcares, pues se preparan fácilmente, son insolubles en agua, pueden purificarse mediante varias recristalizaciones en alcohol y tienen puntos de fusión definidos. Algunas de ellas pueden reconocerse por su forma cristalina cuando se observan al microscopio.

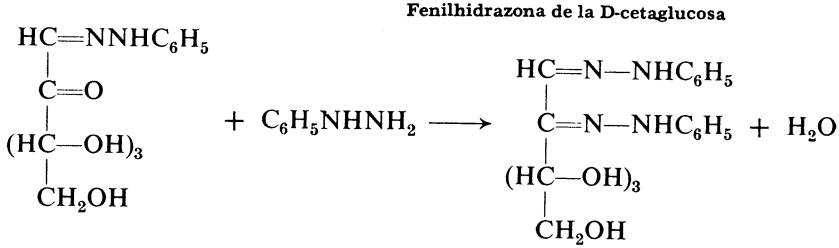
[3] El gluconato de calcio se usa en medicina como un medio para administrar calcio.



Fenilhidrazona de la D-glucosa

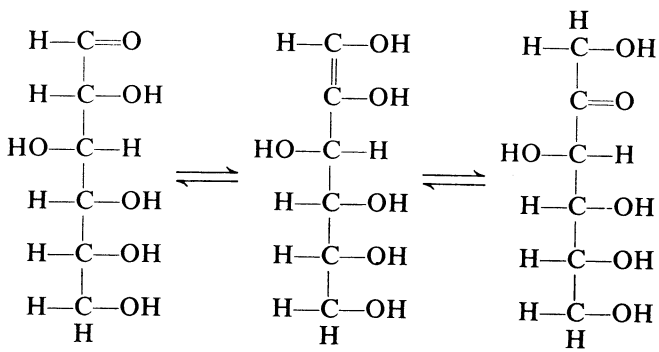


Fenilhidrazona de la D-cetaglucosa



Fenil-D-glucosazona

6. Formas tautómeras de la glucosa. Ningún aldehído (o cetona) que tenga un átomo de hidrógeno sobre el carbono-α puede tener una forma enólica (véase la Pág. 177). La glucosa satisface esta condición y muestra este tipo de tautomería.

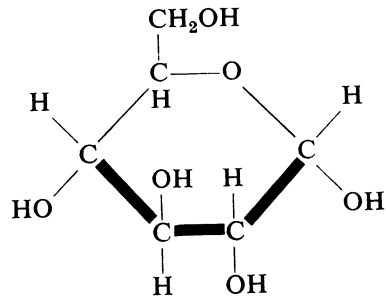


D(+)-Glucosa — Forma enólica común para la glucosa y fructosa — D(−)-Fructosa

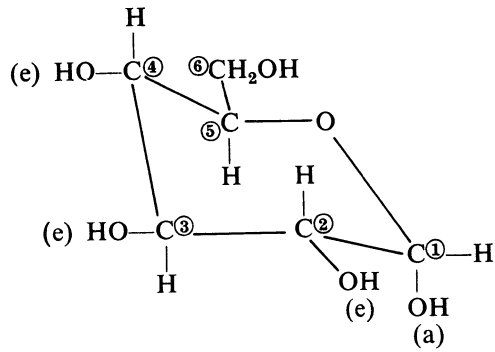
De hecho, la D(+)-glucosa y la D(−)-fructosa se relacionan entre sí a través de una forma enólica común.[4]

[4] Este también es la forma enólica de la D(+)-manosa.

Además de la forma enol la glucosa muestra tautomería de un tipo cíclico, porque el grupo aldehído no está necesariamente muy alejado de los grupos alcohólicos del otro extremo de la molécula. Los tautómeros cíclicos pueden tener cinco o seis miembros en el anillo, aunque algunos de los últimos, conteniendo el sistema anular de pirano son los más importantes.



α-D-Glucopiranosa
Fórmula de proyección



α-D-Glucopiranosa
Fórmula conformacional

En las fórmulas cíclicas se considera que los átomos de carbono y oxígeno del anillo descansan sobre una superficie aproximadamente perpendicular al plano del papel; los átomos de hidrógeno y los grupos oxhidrilo están localizados arriba o abajo de esa superficie. Las líneas gruesas que tienen las fórmulas pretenden representar la "orilla del anillo". La fórmula conformacional que está abajo muestra que el grupo oxhidrilo del carbonol es axial, mientras que aquellos en los carbones 2, 3 y 4 son ecuatoriales.

Las fórmulas cíclicas se parecen a las de las lactonas (ésteres internos de los γ- y δ-oxiácidos, Pág. 343) por su apariencia y algunas veces se les refiere como las formas de "lactol" de la glucosa. En realidad, son hemiacetales (Pág. 191). Estas relaciones de tau-

tomería fácilmente proporcionan las explicaciones del porqué de la mutarrotación (§7) y la formación de los glicósidos (§9).

7. Mutarrotación. La glucosa cristalina ordinaria es un monohidrato de la α-D-glucopiranosa y tiene una rotación específica de $+113°$. Sin embargo, el poder rotatorio de esta solución cambia gradualmente y después de varias horas alcanza su equilibrio a $+52.5°$. El cambio en poder rotatorio de una solución preparada recientemente se observa en muchos azúcares y se llama "mutarrotación" (L. *mutare,* cambiar). Evidentemente la mutarrotación es causada por los cambios tautoméricos en la solución de la α-D-glucosa original hasta una mezcla en equilibrio de las posibles formas tautómeras. Deberá notarse que estas sustancias tautómeras tienen diferentes números de átomos de carbono disimétricos y diferentes configuraciones. De donde, el cambio de estructura involucra un cambio en la rotación específica. Entre los azúcares ordinarios la sacarosa es la única que muestra mutarrotación.

8. Rotación específica. La rotación específica de una sustancia es su poder para hacer girar el plano de la luz polarizada cuando se mide bajo ciertas condiciones específicas. Estas condiciones usualmente son:

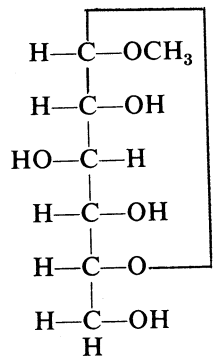
(a) La concentración de la solución deberá ser un gramo de soluto por cada mililitro de solución.
(b) El tubo del polarímetro deberá tener una longitud de 10 centímetros.
(c) Deberá indicarse el disolvente empleado, la temperatura y el color de la luz monocromática utilizada.

Así, la rotación específica, de la sacarosa en solución acuosa a 20°C, usando la luz amarilla del sodio (línea D del espectro solar) es $+66.5°$.

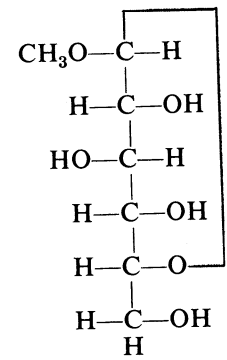
9. Glicósidos. Se recordará que un aldehído reacciona con una molécula de un alcohol formando un hemiacetal y luego con una segunda molécula de alcohol produciendo un acetal (Pág. 191). La forma piranosa de un azúcar corresponde a un hemiacetal y reacciona con una molécula de alcohol dando un glicósido que es semejante a un acetal. Por ejemplo, cuando la glucosa se calienta con alcohol metílico que contenga alrededor de uno por ciento de ácido clorhídrico, se forman dos productos isómeros que se conocen como "α-metil-D-glucósido" y "β-metil-D-glucósido". Las fórmulas cíclicas de

estos compuestos, muestran la relación entre ellos mejor que las fórmulas del tipo vertical.

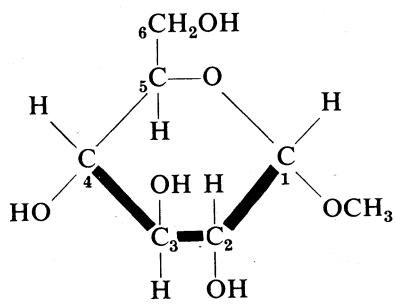
Los glucósidos no pueden regresar tautoméricamente a la forma de aldehído (carbonilo) del azúcar, porque el átomo de hidrógeno tautómero ha sido sustituido por un grupo metilo. De aquí que no muestren mutarrotación, no posean propiedades reductoras, y no proporcionen osazonas. Sin embargo, cuando se les hierve con una solución de ácido diluido, el glucósido puede hidrolizarse hasta glucosa y alcohol metílico.



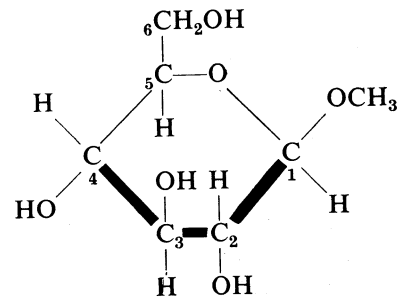
α-Metil-D-glucósido
$[\alpha]_D^{20} = +159°$ (p.f. 104°)



β-Metil-D-glucósido
$[\alpha]_D^{20} = -34°$ (p.f. 165°)



α-Metil-D-glucósido



β-Metil-D-glucósido

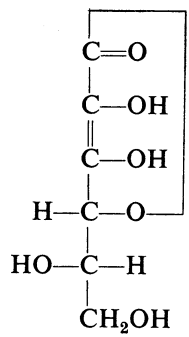
También otros azúcares pueden reaccionar con los compuestos oxhidrilados para dar sustancias semejantes a los glicósidos, y así tenemos fructósidos, galactósidos, manósidos, etc. El nombre general para cualquiera de estos compuestos es "glicósido". El compuesto oxhidrilado unido al azúcar se llama la "aglicona".

En las plantas se encuentran muchos glicósidos, y algunos de ellos son muy complejos. Entre los más importantes por su uso me-

dicinal se encuentran las drogas purgantes como la cáscara sagrada, el ruibarbo, el sen y el áloe y los principios cardiacos que se encuentran en la digital.

10. Fructosa. La fructosa (levulosa, $C_6H_{12}O_6$), se encuentra en la miel y en muchos frutos, es la más importante de las cetosas. Y es el único monosacárido natural levorrotatorio; de aquí que haya sido lógico el que se le asignara el nombre de "levulosa". La fructosa reduce la solución de Fehling y forma una osazona idéntica con la D(+)-glucosa, con lo que se demuestra que las configuraciones de estos azúcares en los carbones 3, 4 y 5 son idénticos.

11. Vitamina C. En 1932 King logró aislar a partir del limón el principio activo conocido como "ácido ascórbico" o "vitamina C", ingiriéndolo se previene el escorbuto. Esta sustancia puede sintetizarse a partir del sorbitol.



Acido L-ascórbico (lactona). Vitamina C

DISACARIDOS

Los disacáridos se relacionan con los glicósidos (§9); una molécula de un monosacárido puede proporcionar el grupo aldehído y otra molécula puede aportar el grupo alcohólico. En otras palabras, la sustitución del alcohol metílico en la reacción de la Pág. 377 por glucosa, conduce a la formación de un glucósido de glucosa (un disacárido) en una reacción comparable a la formación de acetales (Pág. 191).

La naturaleza proporciona tres importantes disacáridos —maltosa, lactosa y sacarosa—. Para hidrolizar estos disacáridos se hierven con agua acidulada, formándose dos monosacáridos o dos unidades del mismo monosacárido.

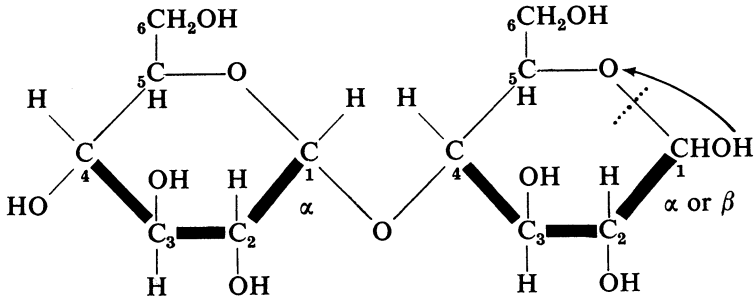
$$\text{Maltosa} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \text{glucosa} + \text{glucosa}$$

$$\text{Lactosa} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \text{glucosa} + \text{galactosa}$$

$$\underset{(\text{Todos } C_{12}H_{22}O_{11})}{\text{Sacarosa}} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \underset{(\text{Todos } C_6H_{12}O_6)}{\text{glucosa} + \text{fructosa}}$$

Todos los azúcares anteriores, con excepción de la fructosa son dextrorrotatorios; de donde, la amplitud de la rotación cambia durante la hidrólisis, la dirección de la rotación sólo cambia en la hidrólisis de la sacarosa (véase el §14).

12. Maltosa. La maltosa, azúcar de malta, $C_{12}H_{22}O_{11}$ se obtiene por la hidrólisis del almidón con la diastasa, una enzima que se encuentra en la cebada en germinación. Si se continúa la hidrólisis, hirviendo la maltosa con una solución ácida diluida o por la acción de la maltosa, enzima que se encuentra en la levadura, la maltosa da dos moléculas de D-glucosa. La maltosa es un azúcar reductor, fermenta con la levadura, forma una osazona y presenta la mutarrotación. Su rotación específica, una vez alcanzado el equilibrio, tiene un valor de $[\alpha]_D^{20} = +136°$.



Maltosa

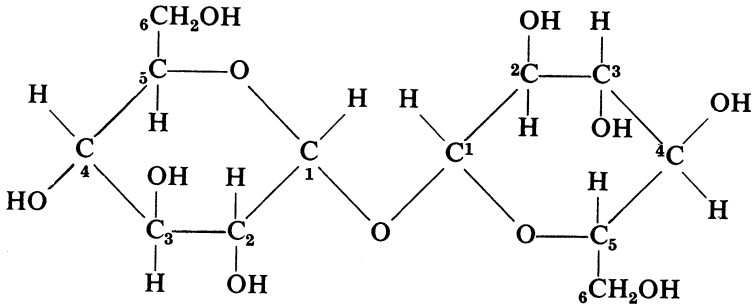
Unidad de glucosa I
(Porción no reductora)

Unidad de glucosa II
(Porción reductora)

En la fórmula de la maltosa, mostrada arriba, el grupo aldehído de la unidad glucosa I ha formado un alfa-glicósido (semejante a la formación de acetal) por reacción con el grupo oxhidrilo del carbono 4 en la unidad de glucosa II. El grupo aldehído de la unidad II no está cerrado con la estructura de piranosa, sino por transformación tautómera, puede existir en la estructura aldehídica indicada por la flecha y la línea punteada; por consiguiente, la maltosa es un disacárido reductor.

Si ambos grupos aldehído estuvieran encerrados en enlaces glicosídicos, el disacárido no mostraría ningún poder reductor hacia el

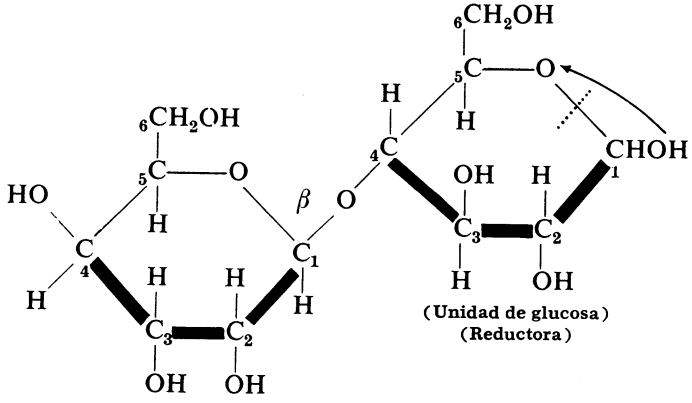
Fehling u otro reactivo similar. Esta combinación hipotética de dos moléculas de glucosa se muestra en la fórmula siguiente:



Un hipotético disacárido no reductor

La hidrólisis de este hipotético disacárido, hirviéndolo en una solución de ácido diluido, produciría dos moléculas de glucosa, cada una de ellas mostrando su poder reductor normal.

13. Lactosa. La lactosa, azúcar de la leche, $C_{12}H_{22}O_{11}$, se obtiene a partir del suero de la leche después de separar la grasa y la caseína. La evaporación del suero proporciona la lactosa cruda, la cual se purifica por repetidas cristalizaciones; por consiguiente, es un subproducto de la fabricación de quesos. La lactosa se encuentra en la leche de las vacas en una proporción aproximada de cinco por ciento y en la leche humana hasta alrededor de un siete por ciento. Como

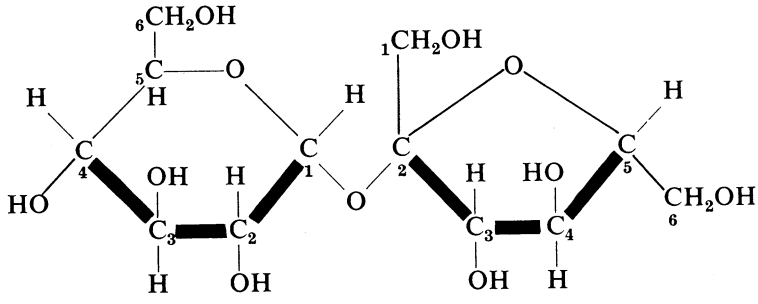


Lactosa

se demuestra en la fórmula anterior, la unidad no reductora de galactosa está unida por un enlace β-glicosídico al grupo oxhidrilo del carbono 4 en la unidad reductora de glucosa.

14. Sacarosa. La sacarosa, azúcar de caña o remolacha, $C_{12}H_{22}O_{11}$, es un disacárido no reductor en el que las porciones de glucosa y fructosa están "cerradas" en estructuras cíclicas.

La complejidad de la tarea de sintetizar la sacarosa, uno de los problemas clásicos de la química orgánica, puede apreciarse consi-



derando el hecho de que la síntesis fue completada hace poco tiempo (1953).

Azúcar invertida. La azúcar invertida es la mezcla de cantidades iguales de D-glucosa y D-fructosa obtenida mediante la hidró-

$$\underset{\substack{\text{Sacarosa}\\ [\alpha]_D^{20} = +66.4°}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow[\text{o invertasa}]{\text{ácido dil.}} \underbrace{\underset{\substack{\text{D(+)-glucosa}\\ [\alpha]_D^{20} = +52°}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\substack{\text{D(−)-fructosa}\\ [\alpha]_D^{20} = -92°}}{C_6H_{12}O_6}}_{\text{Azúcar invertida } [\alpha]_D^{20} = -20°}$$

lisis de la sacarosa. La sacarosa es dextrorrotatoria, $[\alpha]_D^{20} = +66.4°$. Y los cambios de rotación hacia la izquierda durante la hidrólisis se deben a que la fructosa formada gira el plano de la luz polarizada más intensamente a la izquierda de lo que la glucosa que lo gira hacia la derecha. Se puede observar fácilmente el progreso de la hidrólisis en el tubo de un polarímetro.

La inversión de la dirección de la rotación ha dado el nombre de azúcar invertida a esta mezcla equimolecular D-glucosa y D-fructosa. La miel es un producto natural rico en azúcar invertida.

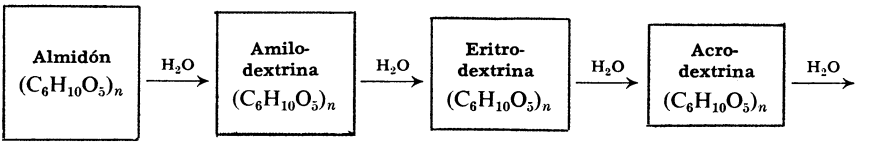
POLISACARIDOS

15. Almidón. El almidón $(C_6H_{10}O_5)_n$, es un polisacárido de peso molecular elevado; se encuentra distribuido ampliamente en el reino vegetal y está almacenado en todos los granos y tubérculos como una reserva alimenticia que se utiliza durante la germinación de la

semilla. Cuando se les observa bajo el microscopio, se ve que los gránulos de almidón, que tienen diferentes orígenes, varían considerablemente en su tamaño, pero que son característicos de las plantas de las que provienen. Por ejemplo, los gránulos del almidón de la patata son muy gruesos, mientras que los del arroz son muy pequeños. Todos los tipos de almidón dan un color azul con el yodo y esta coloración se usa para caracterizar al almidón o inversamente al yodo.

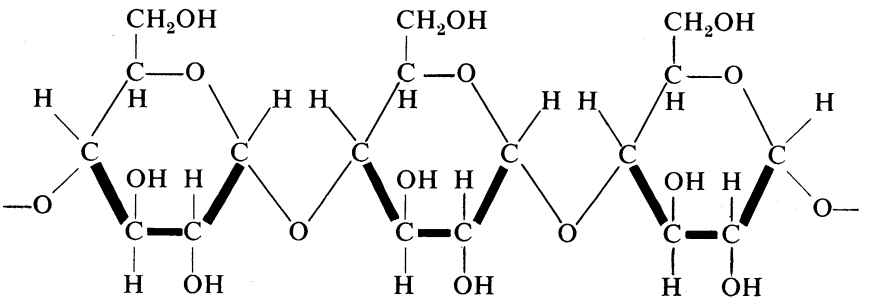
Hirviendo el almidón en una solución ácida diluida se hidroliza dando diversos tipos de dextrinas, después maltosa y finalmente D-glucosa. El valor de n en la fórmula siguiente decrece sucesivamente.

La prueba de yodo puede usarse para seguir estas etapas sucesivas de la hidrólisis, ya que la coloración que se produce con el yodo cambia del azul, al azul rojizo, al rojo tenue y, por último, desaparece totalmente quedando incoloro el material. Ni la acrodextrina, ni la maltosa ni la glucosa dan coloración con el yodo.



Maltosa $\xrightarrow{H_2O}$ Glucosa

Para efectuar la prueba de yodo, se toma una muestra de la solución que se está hirviendo y se le enfría porque el compuesto de almidón-yodo se descompone fácilmente con el calor. Sin embargo, el color azul del almidón-yodo reaparece cuando se enfría la solución.



Un segmento de la molécula del almidón

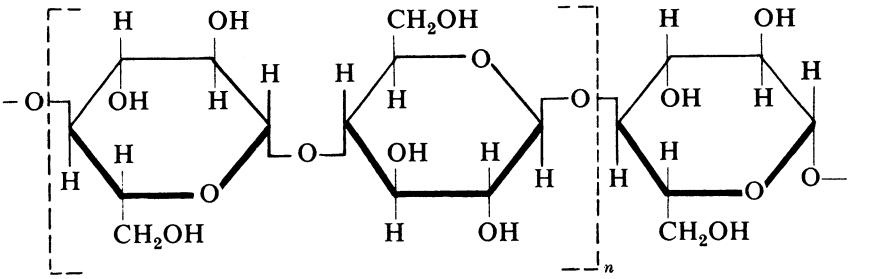
16. Dextrina. La dextrina es un producto de la hidrólisis parcial del almidón que contiene un número variable de unidades de glucosa. Su fórmula puede escribirse como $(C_6H_{10}O_5)_n$ en donde n es un valor más pequeño que el valor de la n en el almidón. Uno de sus usos más importantes está en la fabricación de mucílagos para sobres y estampillas postales.

17. Glucógeno. El glucógeno, algunas veces llamado "almidón del hígado", $(C_6H_{10}O_5)_n$, es un polisacárido que se encuentra en el hígado del hombre y de los animales superiores. Se hidroliza muy fácilmente hasta D-glucosa, y el almacenamiento de esta sustancia en el hígado constituye una reserva de glucosa de la que el organismo puede disponer fácilmente. El glucógeno también constituye una reserva de fosfato para el organismo, ya que contiene ácido fosfórico esterificado con los grupos alcohólicos de la molécula de glucógeno.

18. Celulosa. La celulosa se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza, formando parte de las paredes celulares de las plantas. En algunos productos vegetales, como los tubérculos de la papa, las células están llenas de almidón; en otros, por ejemplo, el algodón, la fibra es casi enteramente celulosa con muy poco almidón. Aunque las fórmulas del almidón y la celulosa se representan usualmente como $(C_6H_{11}O_5)_n$, difieren en muchos aspectos, entre los cuales son notorios los siguientes:

(a) Las unidades de glucosa del almidón están unidas por enlaces *alfa*, mientras que en la celulosa se encuentran enlaces *beta*.
(b) Los enlaces de la celulosa son de la variedad 1,4; mientras que en el almidón, aunque usualmente son 1-4, también puede haber del tipo 1-6.
(c) La celulosa es de carácter fibroso, el almidón es amorfo.
(d) El almidón experimenta hidrólisis en ácido diluido caliente con mayor rapidez que la celulosa.

19. Derivados químicos de la celulosa. A partir de las siguientes fórmulas para un segmento de una gran molécula de celulosa, de-



Un segmento de la molécula de la celulosa

berá notarse que, para cada unidad de glucosa, hay tres grupos oxhidrilo, por lo que, en lugar de la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, podemos escribir $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, como una fórmula estructural parcial para la celulosa. No es difícil preparar ésteres y éteres de estos grupos

alcohólicos y así fabricar diversos derivados de la celulosa que están encontrando un número siempre creciente de usos. Las siguientes fórmulas sirven para ilustrar lo anterior:

$[C_6H_7O_2(OH)_2OCH_3]_n$
Eter monometílico de la celulosa

$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$
Triacetato de celulosa

$[C_6H_7O_2(OH)(NO_3)_2]_n$
Dinitrato de celulosa
(piroxilina)

$[C_6H_7O_2(NO_3)_3]_n$
Trinitrato de celulosa
(algodón pólvora)

Los éteres, acetatos y butiratos de la celulosa se usan extensamente en varios plásticos. Las soluciones o dispersiones de estas sustancias en disolventes apropiados dan por evaporación películas o fibras. Uno de estos materiales conocido como celanesa es una fibra de acetato de celulosa. Un nitrato incompleto de la celulosa (piroxilina) es extremadamente inflamable, pero no explosivo, siendo empleado en la fabricación de celuloide, película cinematográfica y otros artículos.

RAYÓN. El rayón ordinario es simplemente celulosa producida en forma de una fibra continua por el proceso siguiente (suponga que ROH representa la celulosa):

$$ROH + NaOH \longrightarrow H_2O + RONa \text{ (álcali celulosa)}$$

$$RONa + CS_2 \longrightarrow R{-}O{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}S{-}Na$$
(xantato de celulosa)

$$R{-}O{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}S{-}Na + \text{ácido dil.} \longrightarrow R{-}O{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}S{-}H \text{ (inestable)}$$

$$R{-}O{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}S{-}H \longrightarrow ROH + CS_2$$

El xantato de celulosa forma con los álcalis una solución viscosa a partir de la cual se puede regenerar la celulosa como una fibra continua forzando el paso del líquido a través de los pequeños orificios de una hilera dentro de una solución diluida de ácido mineral.

20. Diversas sustancias relacionadas con la celulosa. Las cáscaras de cacahuate, del salvado, de la paja del trigo y otros materiales parecidos contienen polisacáridos a los que se conocen como *pentosanas*, las cuales pueden hidrolizarse hasta pentosas como la arabinosa y la xilosa, y las "hexosanas" que se relacionan con la glucosa, galactosa y otras hexosas. Por ejemplo, la galactona del agar-agar, un polisa-

cárido obtenido a partir de algas marinas, que se hidrolizan hasta galactosa. El agar-agar se usa ordinariamente como un agente gelificante para preparar medios de cultivo para bacterias y se emplea en la industria farmacéutica en la fabricación de emulsiones.

21. Gomas. Las gomas naturales son sustancias amorfas traslucido-exudadas por los árboles y otros vegetales. Las gomas son polisacáridos que han sido parcialmente oxidados hasta ácidos. Son solubles o pueden dispersarse en el agua, aunque son insolubles en el alcohol. Por hidrólisis proporcionan pentosas, hexosas, o ambas clases de monosacáridos. La "goma tragacanto" se obtiene de una planta asiática, el *Astragalus gummifer* y contiene una polihexosa, la basorina $(C_6H_{10}O_5)_n$. Se usa frecuentemente para preparar lociones para las manos y otros cosméticos.

La "goma de acacia", también conocida como "goma arábiga", es el exudado seco del árbol de la acacia y contiene carbonato de calcio mezclado con un arabano. Por hidrólisis da arabinosa y otras sustancias. Se emplea como apresto para telas y el encolado del papel.

22. Pectina. Las pectinas son mezclas de polisacáridos y sales de ácidos complejos que parecen haber sido formados por la oxidación de los carbohidratos. Las formas ordinarias de pectina contienen la sal de calcio magnésica del "ácido péctico", una sustancia de composición desconocida y un polisacárido que por hidrólisis produce arabinosa.

Las pectinas se encuentran en las cortezas de muchos frutos, particularmente los frutos cítricos y las manzanas. Uno de los usos más comunes de la pectina está en la preparación de jaleas (Gr. *pectus*, jalea), pero también es valiosa en el tratamiento de las heridas y llagas que cicatrizan lentamente. Las tabletas de pectina son usadas para el tratamiento de la disentería y de las diarreas.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Explique o ilustre mediante fórmulas, los términos siguientes:

(*a*) aldopentosa	(*b*) aldohexosa
(*c*) cetohexosa	(*d*) un disacárido reductor
(*e*) un disacárido no reductor	(*f*) azúcar invertido
(*g*) mutarrotación	(*h*) rotación específica
(*i*) un glicósido	(*j*) algodón pólvora

2. Escriba las ecuaciones que ilustren:

(*a*) la síntesis de Kiliani,
(*b*) la formación de la osazona de una aldohexosa,

(*c*) la conversión de D-glucosa a uno de los ácidos sacáricos,
(*d*) la formación de glucosaoxima,
(*e*) la conversión D-glucosa en ácido glucónico,
(*f*) la conversión de D-glucosa en sorbitol.

3. Explique por qué la D(—)-fructosa lleva como prefijo la letra "D" cuando es *levo* rotatoria.

4. ¿Se podría únicamente por la composición porcentual distinguir entre el formaldehído, acetaldehído, ácido láctico y D-glucosa?

5. Las fórmulas de las aldopentosas, escritas en la forma D-aldehído tienen tres átomos de carbono disimétrico. ¿Qué tantos estereoisómeros son posibles? Si ambos grupos terminales se oxidan hasta carboxilo. ¿Tendrían lo ácidos trioxiglutáricos, así producidos, el mismo número de estereoisómeros?

6. Remítase al Cuadro 13 de la Pág. 373. Si los grupos terminales en la D(—)-eritrosa y en la D(—)-treosa son oxidados hasta grupos carboxilo, ¿qué clase(s) de ácido tartárico se obtendría(n)?

7. ¿Qué configuración le asignaría usted a una aldotetrosa dextrorrotatoria ($C_4H_8O_4$) que por oxidación dio el ácido *meso*-tartárico?

8. ¿Qué tantos átomos de carbono son centros de disimetría? ¿Qué tantos estereoisómeros son posibles?

9. ¿Cuáles de las aldohexosas que se muestran en el Cuadro 13, Pág. 373, pueden oxidarse hasta ácido *meso*-sacárico (es decir, los ácidos inactivos tetraoxiadípicos)?

10. Demuestre con fórmulas cómo la D(+)-glucosa y la D(—)-fructosa se relacionan entre sí mediante una forma común.

11. Explique cómo la fórmula "lactol", de la D-glucosa, corresponde a un hemiacetal y cómo un α-metilglucósido o β-metilglucósido corresponde a un acetal. ¿Se hidrolizan los acetales con mayor facilidad en solución ácida o básica?

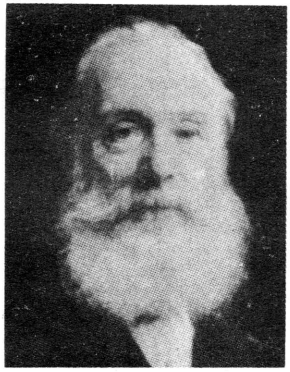
12. ¿Qué monosacáridos se obtienen por la hidrólisis de:

(*a*) sacarosa (*b*) maltosa
(*c*) lactosa (*d*) almidón
(*e*) dextrina (*f*) celulosa?

13. ¿Cómo explica usted la observación de que la acetilación exhaustiva de la sacarosa (P. mol = 342) con el anhídrido acético da un producto cuyo peso molecular es 678? ¿Está de acuerdo su conclusión con la fórmula de la sacarosa que se muestra en la Pág. 382?

14. Describa el proceso de la viscosa para fabricar rayón.

15. Nombre los diferentes aspectos por los cuales difiere la celulosa del almidón.



William Perkin[1]

◆◆◆ 19

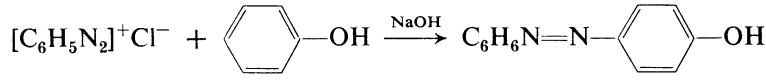
Colorantes

Los colorantes vegetales han sido usados desde tiempo inmemorial, pero la presente abundancia y variedad de colorantes y pigmentos ha sido el fruto de los descubrimientos del siglo pasado. El primer colorante del alquitrán de hulla (mauvina) fue separado por Sir William Perkin en 1856, al oxidar una mezcla de anilina *o*-toluidina y *p-toluidina*. Actualmente, el índigo, la alizarina, la púrpura tiria (6,6'-dibromo-índigo) y muchos cientos de otros colorantes se producen por vía sintética y a poco costo a partir de sustancias obtenidas del alquitrán de hulla. En consecuencia, se les ha llamado "colorantes del alquitrán de hulla" o "colorantes de anilina" aunque muchos de ellos no tienen ninguna conexión directa con la anilina.

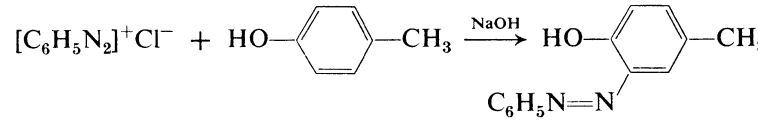
1. Colorantes azoicos. Con mucha facilidad se producen colorantes azoicos que cubren una extensa gama de colores visibles y muchos de ellos son muy estables (resistentes) a la luz y al lavado. Por estas características, constituyen una de las clases más importantes de los colorantes. Para prepararlos, se diazoa una amina aromática primaria y se le copula (véase la Pág. 327) con un fenol o con una amina aromática.

[1] En 1856, William Perkin, siendo estudiante de A. W. von Hofmann en el *Royal College of Chemistry* de Londres, descubrió un hermoso colorante violeta al que llamó *mauve*, que se formó durante la oxidación de una mezcla de anilina y toluidina. El experimento fue realizado durante una investigación sobre la estructura de la quinina, la cual erróneamente creyó qre era un producto de la oxidación de anilina. En contra de los consejos de Hofmann, Perkin dejó la vida académica y se dedicó a la fabricación industrial de colorantes.

1.1. *Posiciones en las que se efectúa la copulación.* La sal de diazonio se copula en posición *para* con respecto al grupo oxhidrilo o amino o si esta posición está ocupada, *orto* con respecto al grupo orientador.

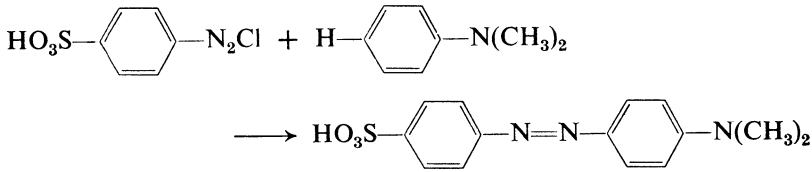


Bencenazofenol



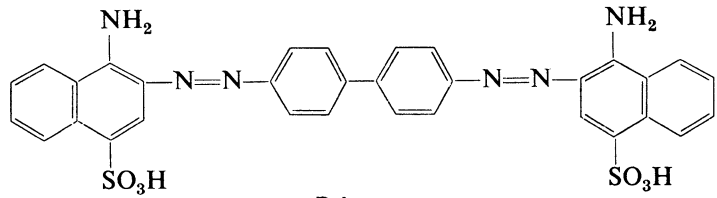
Bencenazo-*p*-cresol

1.2. *Naranja de metilo.* El conocido indicador anaranjado de metilo se prepara diazoando el ácido sulfanílico y copulándolo con la dimetilanilina. Tiñe la lana y la seda de anaranjado, pero tiene muy poca utilidad como colorante porque no es resistente a la luz solar ni al lavado.



Naranja de metilo

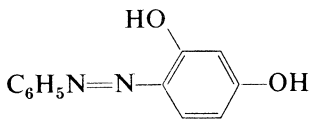
1.3. *Rojo congo.* El rojo congo fue el primer colorante azoico que se encontró (1883) que podía teñir directamente al algodón (colorante sustantivo). Esta propiedad de colorear el algodón sin necesidad de mordiente da al rojo congo y a los colorantes afines una gran importancia. Se fabrica en grandes cantidades trazando la bencidina y copulando la sal de diazonio con el ácido naftiónico.



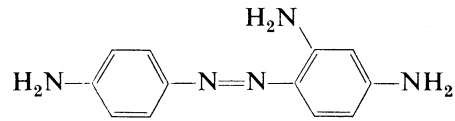
Rojo congo

En el laboratorio el rojo congo se usa como un indicador. Sus cambios de color son inversos al tornasol, es rojo en medio alcalino y azul en medio ácido.

2. La teoría de Witt sobre el color. La teoría del color propuesta por Witt (1876) postuló que un colorante consiste de tres partes: (1) el cromógeno (generador del color), que es la sustancia matriz de la que se puede considerar derivado al colorante, (2) un cromóforo (grupo portador del color), el cual está contenido en el cromógeno y (3) el auxocromo (grupo que ayuda al color), que es capaz de formar una sal con un ácido o una base. En un colorante azoico sencillo, tal como el bencenazofenol (§1.1) o anaranjado de metilo (§1.2), el cromógeno (sustancia fundamental) es el azobenceno. El cromóforo es el grupo azo (N=N) y los auxocromos son los grupos oxhidrilo y dimetilamino. La adición de más auxocromos a la molécula intensifica el color. Este fenómeno puede ilustrarse con las siguientes fórmulas:



Bencenazorresorcinol
(anaranjado)



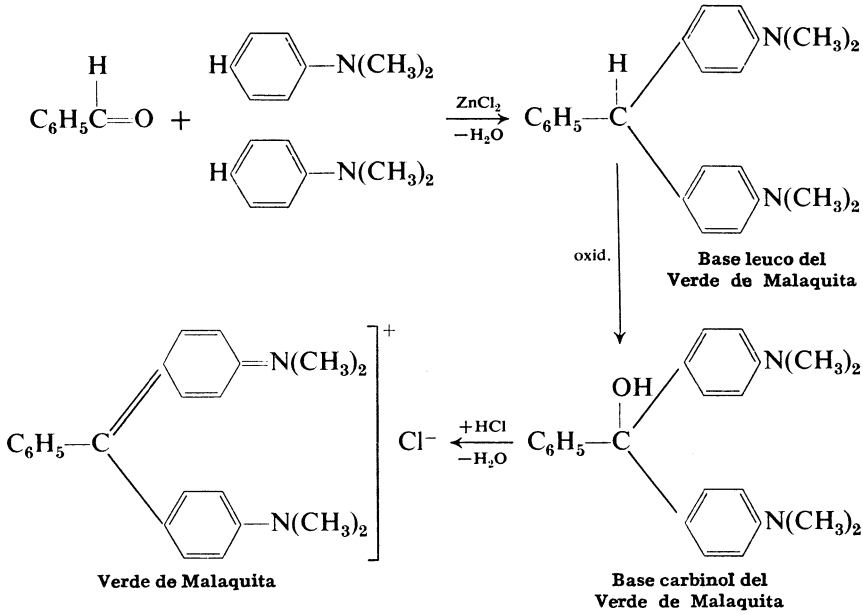
2,4,4'-triaminoazobenceno
(café)

3. Colorantes del trifenilmetano.

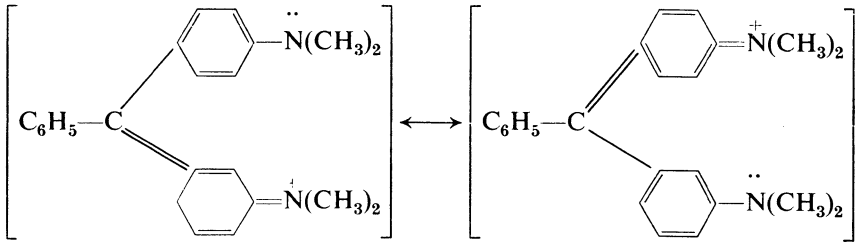
3.1. *Verde malaquita.* El verde malaquita se prepara calentando el benzaldehído con la dimetilamina en presencia de cloruro de zinc fundido como agente deshidratante y oxidando la leuco base, formada inicialmente, hasta el colorante con el dióxido de plomo y ácido clorhídrico.

El Verde de Malaquita recibe su nombre a causa de que su color azul verdoso se parece al del mineral de cobre llamado malaquita (carbonato básico de cobre). Imparte un color azul verdoso a la lana y a la seda, pero para aplicarse al algodón se necesita un mordiente como el ácido tánico.

Es aparente que el Verde de Malaquita está muy relacionado con el trifenilmetano. De donde, el trifenilmetano será la sustancia fundamental o cromógeno del Verde de Malaquita. Witt consideró el grupo de quinona como el cromóforo y los grupos dimetilamino (particularmente el que está en el anillo bencenoide) como auxocromos. Esta teoría fue muy útil durante los años en que se estaba desarrollando la industria de los colorantes (1875-1920), y sólo es necesaria una ligera revisión para expresarla en términos modernos. Desde el punto de vista moderno el hidrocarburo fundamental (cromógeno) del Verde de Malaquita es el trifenilmetano, y la primera parte de la teoría de Witt no necesita modificación alguna. Sin embargo, la interpretación actual de los cromóforos y auxocromos considera estas



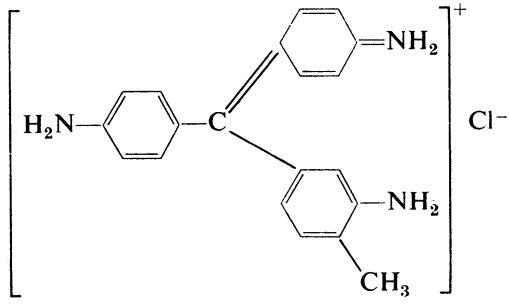
dos partes del colorante, no como entidades separadas como las imaginara Witt, sino como partes de un todo que están relacionadas íntimamente a través del fenómeno de resonancia. El enlace de quinona, en realidad, no está localizado en ningún anillo, sino que los campos



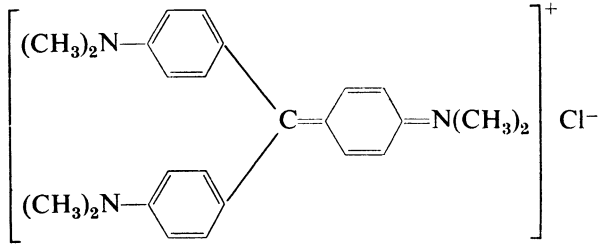
Formas de resonancia del catión de Verde de Malaquita

eléctricos están dispersados sobre todo el ion colorante y las fórmulas como las escribimos sobre el papel representan las condiciones extremas del estado de resonancia. En estos extremos, el enlace de quinona puede escribirse en cualquiera de los anillos.

3.2. *Fuchsina, Magenta, Rosanilina.* Estos nombres sinónimos representan otro de los colorantes del trifenilmetano. Los colorantes de fuchsina colorean la lana y la seda de color rojo rosado, pero requieren un mordiente (usualmente ácido tánico) cuando se aplica al algodón.



Fuchsina



Cristal Violeta

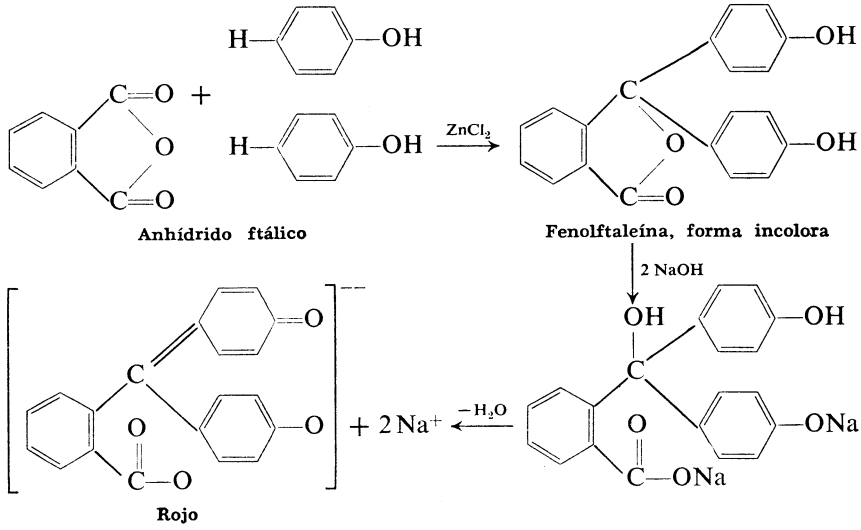
El reactivo de fuchsina de Schiff, que es usado en el laboratorio para el reconocimiento de los aldehídos, se prepara reduciendo la fuchsina con una solución de bisulfito de sodio. La reducción del anillo de quinona al estado bencenoide destruye la resonancia del ion colorido quedando así incolora la solución. Los aldehídos enrojecen[2] el reactivo de Schiff; las cetonas no.

3.3. *Cristal Violeta.* El Cristal Violeta, hexametil-pararrosanilina, puede prepararse por métodos comparables a los utilizados para la fabricación del Verde de Malaquita. El Cristal Violeta es un excelente colorante para la lana y la seda, aunque como el Verde de Malaquita y la fuchsina requiere mordientes cuando se les usa para teñir al algodón. El Violeta de Metilo, pentametil rosanilina, también conocido como "Violeta de Genciana" es semejante al Cristal Violeta, pero tiene un radical metilo menos. Ambos colorantes son usados para teñir tejidos biológicos.

4. Las ftaleínas. Los colorantes del tipo de la ftaleína derivan de la condensación del anhídrido ftálico con compuestos fenólicos. Algunos miembros de este grupo son más valiosos como indicadores que como colorantes.

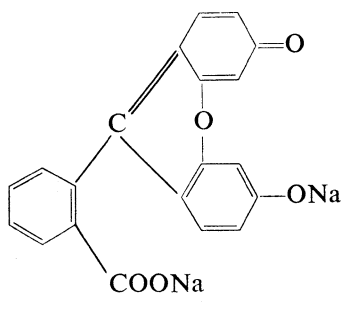
[2] Los aldehídos y el reactivo de Schiff forman un colorante rojo cuya composición y color son un poco diferentes de la fuchsina; es decir, no tan sólo se regenera el color de la fuchsina por la acción de un aldehído sobre el reactivo de Schiff.

4.1. *Fenolftaleína.* El colorante más sencillo de esta clase, la fenolftaleína, se obtiene calentando el fenol con anhídrido ftálico en presencia de ácido sulfúrico o cloruro de zinc.

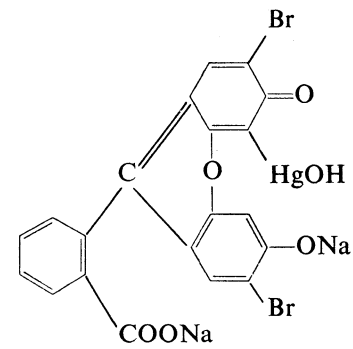


La fenolftaleína es un indicador importante, pero carece de valor como colorante. Se utiliza en medicina como un laxante. Como la fenolftaleína es muy poco soluble en el agua, la solución del indicador es una solución al uno por ciento en alcohol.

4.2. *Fluoresceína.* La fluoresceína se obtiene calentando una mezcla de anhídrido ftálico y resorcinol con cloruro de zinc anhidro a 190°-200° durante diez horas. Puede denominársele "resorcinolftaleína".



Fluoresceína
(sal de sodio)

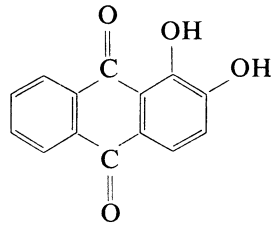


Mercurocromo

La fluoresceína es un polvo naranja que disuelto en una solución alcalina produce una fuerte fluoresceína verde. La solución alcalina parece amarilla con la luz transmitida y verde con luz reflejada.

La mercuración de la dibromofluoresceína conduce a la formación del mercurocromo, un antiséptico muy conocido.

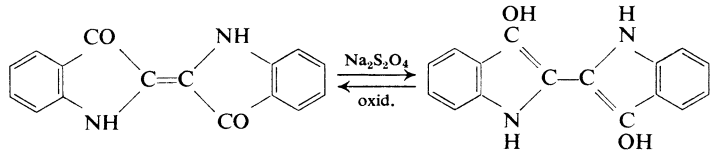
5. Alizarina. La alizarina se encuentra en forma de glucósido, ácido ruberítrico, en la raíz de la rubia o grazna (Rubia tinctorum). La alizarina fue conocida y empleada en la antigüedad y hasta hace poco tiempo, siempre se había obtenido de fuentes vegetales. En 1869 Graebe y Liebermann descubrieron un procedimiento para sintetizarla.



Alizarina

Aunque la alizarina tiene un color amarillo es un colorante pobre. En cambio forma lacas brillantes, principalmente rojas, azules o cafés con las sales de aluminio, calcio, fierro y otros metales.

6. Colorantes a la tina; Indigo. Los colorantes a la tina son compuestos coloreados insolubles que por reducción proporcionan productos solubles. Los productos de reducción pueden ser coloreados o incoloros y tienen una marcada afinidad por las fibras textiles. Al aplicar un colorante a la tina a una tela, el colorante primero debe reducirse con hidrosulfito de sodio ($Na_2S_2O_4$), u otro agente reductor apropiado, en un tanque y en ausencia de aire. Después la tela se impregna con la forma leuco soluble del colorante. Al exponerse al aire u otro agente oxidante, el colorante pasa de nuevo a la forma insoluble y queda firmemente adherido a la fibra.



Indigo Leuco índigo

El *índigo* es el ejemplo clásico de un colorante a la tina y también el colorante más antiguo que se conoce. Las telas encontradas dentro de las pirámides de Egipto están teñidas con él. Sin embargo,

la planta del índigo, no contiene índigo, sino un glucósido incoloro conocido como "indicán", el cual por hidrólisis proporciona glucosa e indoxilo. Este último por oxidación da el índigo.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. ¿Cuál es la teoría de Witt sobre el color? ¿Cómo debe modificarse para que concuerde con los conceptos modernos sobre la estructura de los colorantes?
2. Describa el uso de los colorantes como indicadores.
3. Escriba las ecuaciones que demuestren la preparación de uno o más colorantes de cada una de las siguientes clases:

   (*a*) colorantes azoicos
   (*b*) colorantes del trifenilmetano
   (*c*) colorantes de la ftaleína.

4. Explique los términos siguientes:
   (*a*) un colorante a la tina
   (*b*) un auxocromo
   (c) la leucobase de un colorante
   (*d*) un cromóforo.
5. Tres vasos de precipitados contienen (*a*) anilina diazoada, (*b*) *p*-toluidina diazoada y (*c*) β-naftilamina diazoada. Por copulación de cada una de estas sales de diazonio con el fenol, la dimetilanilina y el β-naftol, se pueden producir nueve colorantes azoicos. Escriba la fórmula para cada uno de estos colorantes.

Adolph von Baeyer[1]

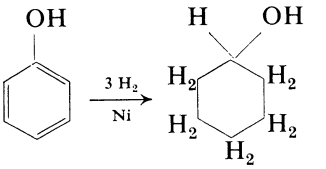
◆◆◆ 20

Compuestos Alicíclicos, Terpenos y Esteroides

I. COMPUESTOS ALICICLICOS

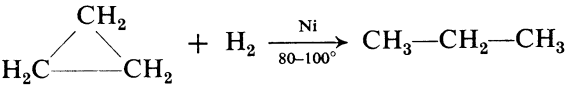
1. Introducción. En los capítulos anteriores se han mencionado varios compuestos alicíclicos. Por ejemplo, en la Pág. 64 se presentaron algunos cicloalcanos y en la Pág. 225, se demostró la producción de ciclopentanona a partir del ácido adípico y en la Pág. 100 se describió la hidrogenación del benceno hasta ciclohexano. El último proceso que se mencionó, la hidrogenación de compuestos aromáticos, satisface un propósito muy útil al proporcionar una fuente de ciclohexanol, el que puede oxidarse hasta ácido adípico para ser usado en la fabricación del nylon (Pág. 229). En forma semejante la anilina puede reducirse hasta ciclohexilamina. Las aminas más comunes de las series alicíclicas tienen cinco o seis átomos de carbono en el anillo, una observación para la cual la teoría de la tensión de Baeyer (Pág. 270) ofrece una explicación convenientemente satisfactoria.

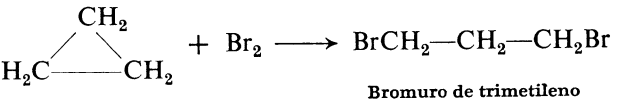
[1] Adolph von Baeyer (1835-1917) fue uno de los más grandes químicos alemanes. Estudió con Bunsen y Kekulé y enseñó química en Estrasburgo y Munich. Sus investigaciones incluyeron trabajos sobre el índigo, el ácido úrico, reacciones de condensación, la estructura del benceno, la teoría de la "tensión", propiedades básicas del oxígeno y otros diversos temas.



Ciclohexanol
(p.eb. 161.5°)

El comportamiento químico de los compuestos alicíclicos varía con el número de átomos en el anillo. Los hidrocarburos con anillos más pequeños, particularmente el ciclopropano, experimentan la ruptura del anillo y la conversión en un compuesto de cadena abierta por la acción de varios reactivos. Las sustancias alicíclicas que tienen cinco o seis átomos de carbono en el anillo son mucho más estables, y los anillos se abren con dificultad para formar compuestos de cadena abierta.



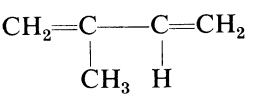


Bromuro de trimetileno

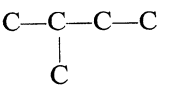
2. Estereoisomería de los compuestos alicíclicos. El anillo de átomos de carbono en un compuesto alicíclico forma una superficie de demarcación de tal naturaleza, que los sustituyentes pueden estar del mismo lado de esta superficie en lados opuestos. Consecuentemente, son posibles los isómeros *cis-trans* y también, en muchos casos los isómeros ópticos. Se recomienda leer de nuevo lo indicado en §13 en la Pág. 287.

II. TERPENOS Y ALCANFORES

3. Relación de los terpenos con el isopreno. La trementina y el alcanfor y sustancias íntimamente relacionadas con ellos se encuentran entre los compuestos alicíclicos más abundantes en la naturaleza. En su estructura molecular todos los miembros de la familia de los ter-



Isopreno
(2-metilbutadieno-1,3)

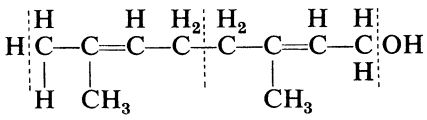


Esqueleto de isopreno

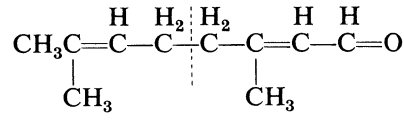
penos están relacionados con el isopreno (Pág. 89). Aunque el mismo isopreno nunca ha sido aislado a partir de ningún material natural, este hidrocarburo es una de las unidades más importantes de la naturaleza y aparece repetidamente en muchos tipos de compuestos. En todas las fórmulas que a continuación se usan para ejemplificar a los miembros de la familia de los terpenos se puede reconocer fácilmente la repetición de unidades del esqueleto del isopreno (cuatro átomos de carbono unidos en serie con un quinto carbono insertado como cadena lateral en el carbono No. 2).

4. Terpenos de cadena abierta. Geraniol y citral. Los representantes más comunes de los terpenos de cadena abierta son alcoholes o aldehídos. Un ejemplo conocido, es el geraniol, que se encuentra extensamente difundido en la naturaleza y en particular en los aceites de geranio, de rosa, de espliego y de citronela, así como en otros aceites esenciales. El doble enlace 2,3- origina la existencia de isómeros geométricos, de los cuales la modificación *trans* se conoce como *"nerol"*.

Por la fórmula del geraniol, se notará que puede considerarse a la molécula como formada por dos moléculas de isopreno con la adición de una molécula de agua.



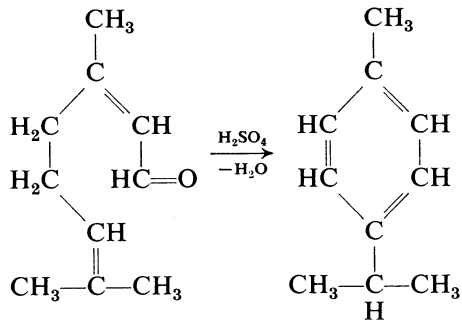
Geraniol
3.7-dimetiloctadien-2,6-ol



Citral
3.7-dimetiloctadien-2,6-ol

El citral, que imparte su olor característico al aceite de zacate limón, es el aldehído que corresponde al geraniol. Como en el geraniol, el doble enlace-2,3 da origen a isómeros *cis-trans*.

Por la acción del ácido sulfúrico diluido y el bisulfato de potasio, el citral pierde agua convirtiéndose en un hidrocarburo aromático llamado cimeno.



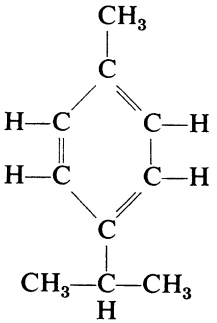
Citral

Cimeno

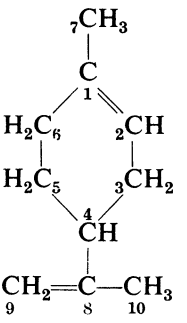
La anterior ciclación del citral hasta cimeno demuestra que ciertos terpenos pueden convertirse fácilmente en compuestos aromáticos, sin embargo, deberá observarse cuidadosamente que los terpenos, son alicíclicos y no aromáticos. En los terpenos cíclicos, como los que siguen, la estructura del anillo nunca es aromática, esto es, el anillo, si está insaturado puede tener uno o dos enlaces dobles, pero no tres como en la fórmula de Kekulé para el benceno.

TERPENOS CICLICOS

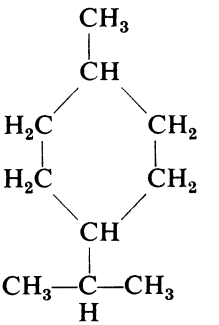
Los terpenos monocíclicos están relacionados por una parte con el hidrocarburo aromático *p*-cimeno y por otra con la cicloparafina mentano.



p-Cimeno



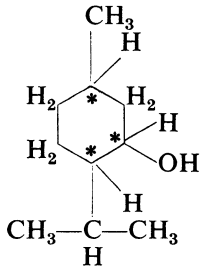
Limoneno



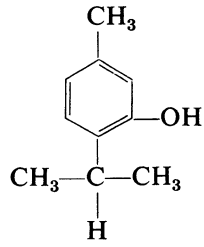
Mentano

5. Limoneno. El limoneno, *p*-mentadienol-1,8 (9), $C_{10}H_{16}$, abunda en muchos aceites esenciales. (+)-Limoneno se encuentra en la cáscara de la naranja y en el aceite de alcaravea; el (−)-limoneno se encuentra en las hojas de los pinos y la modificación racémica (conocida como "dipenteno") se encuentra en la trementina.

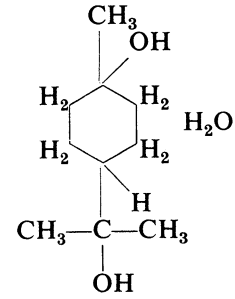
6. Mentol. El mentol, 3-oxi-4-isopropil-1-metilciclohexano $C_{10}H_{19}OH$, es el más importante de los alcoholes terpenoides de la serie del metano. El mentol que se encuentra en el aceite de la menta es levorrotatorio ($[\alpha]_D = -49.7°$). Funde a 42°-43° y hierve a 215°-216°. Debido a la presencia de tres centros disimétricos, el (−) mentol ordinario es uno de los ocho posibles estereoisómeros. El mentol tiene valor medicinal como contrairritante en las neuralgias y cefaleas y su vapor administrado en inhalaciones, se utiliza para aliviar los resfríos y bronquitis. Cuando se aplica sobre la piel produce una sensación de frío seguida luego por otra de calor. Debido a estos efectos se utiliza en las lociones para después de rasurar y en otros cosméticos.



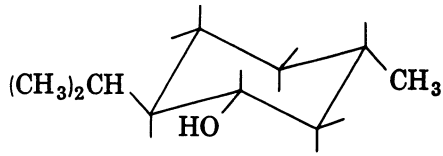
Mentol



Timol (p.f. 51.5°)



Hidrato de terpina



Mentol

Deberá notarse que el mentol es el derivado hexahidrogenado del compuesto fenólico llamado timol, que se encuentra en el aceite del timo.

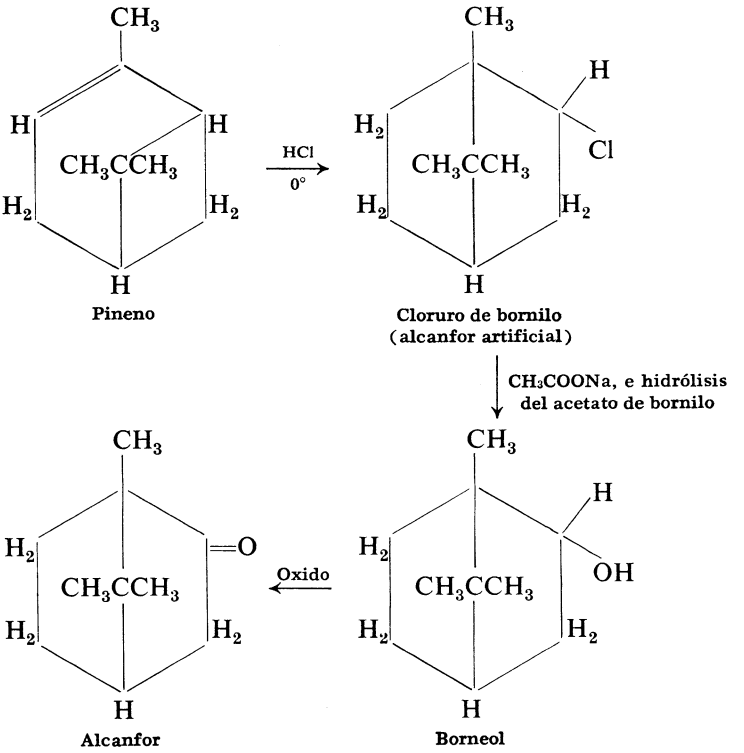
Los terpenos proporcionan ejemplos interesantes de las conformaciones preferentes de las moléculas estudiadas en el Cap. 12. Por ejemplo, en la conformación preferente del mentol, todos los sustituyentes ocupan posiciones ecuatoriales.

7. Hidrato de terpina. El hidrato de terpina, que se ha utilizado en medicina para el tratamiento de la bronquitis crónica, se obtiene mediante la acción del ácido nítrico diluido sobre la esencia de trementina en solución alcohólica.

8. α-pineno. El α-pineno, es uno de los hidrocarburos más importantes de toda la familia de los terpenos, constituye cerca del 60% de la trementina ordinaria. Entre sus muchas aplicaciones se encuentra la fabricación del alcanfor.

9. Alcanfor. El alcanfor común o de Japón, se obtiene del laurel alcanfor (*Cinnamomum camphora*), un árbol de Japón, Formosa y la China central, por destilación con arrastre de vapor de las ramas y ramitas cortadas. El producto crudo es refinado por sublimación y así se obtiene en la conocida forma translúcida, p.f. 175°, p.eb. 204°. El alcanfor del Japón es dextrorrotatorio ($[\alpha]_D = 44.2°$); la mayor parte del alcanfor sintético producido en los Estados Unidos se vende en forma racémica.

El alcanfor se prepara a partir del pineno por el proceso que se muestra con las siguientes ecuaciones:

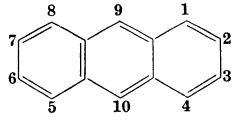


El alcanfor es un excelente plastificante para los éteres y ésteres de la celulosa y también tiene valor en las preparaciones farmacéuticas como un contrairritante, antiséptico y en cierta forma como un anestésico local.

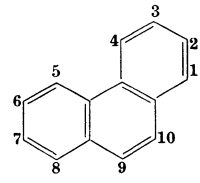
III. ESTEROIDES

Desde hace mucho tiempo se sabe que la mayoría de las grasas vegetales y animales contienen una porción insaponificable que se compone en parte de hidrocarburos y en parte de alcoholes sólidos. Estos alcoholes sólidos se conocen como "esteroles" (Gr. *stereos,* sólido; *ol* que significa alcohol). Los esteroles obtenidos a partir de fuentes animales se llaman "zooesteroles", los obtenidos de plantas, "fitoesteroles", y los que se encuentran en las levaduras y en los hongos son "micoesteroles". La mayoría de los esteroles están formados por un esqueleto común que consiste de una unidad de fenantreno, a la cual está unida en las posiciones 1,2 un anillo de ciclopentano. Así, los esteroles son derivados del perhidro-1,2-ciclopentanofenantreno.

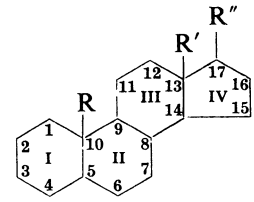
El fenantreno y el antraceno son hidrocarburos aromáticos triciclos isómeros, obtenidos a partir del alquitrán de hulla. El antraceno es una importante materia prima para la fabricación de colorantes del tipo de la alizarina (Pág. 395). El principal interés en el fenantreno se centra en su relación con los esteroides.



Antraceno



Fenantreno



Estructura general de los esteroides

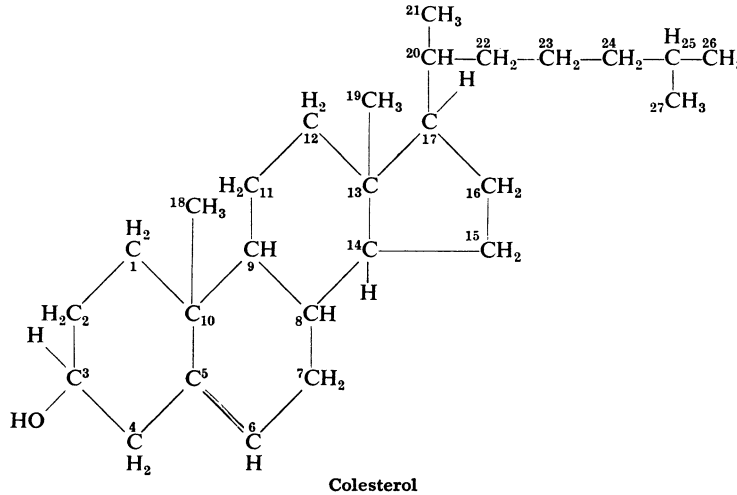
En la fórmula general para los esteroides los grupos R y R′ suelen ser hidrógenos o grupos metilo. El radical R″ tiene una composición variable y frecuentemente contiene hasta ocho o más átomos de carbono.

La química de los esteroides se complica no sólo por la presencia de configuraciones *cis* y *trans* (tipo decalino) en las posiciones 5-10, 8-9 y 13-14, sino también por el hecho de que una media docena o más de átomos de carbono (variando con el tipo y posición de los sustituyentes y la presencia o ausencia de dobles enlaces) pueden ser centros de disimetría.

10. Colesterol. Desde hace más de un siglo se sabe que el colesterol es el principal componente de los cálculos biliares, pero no fue sino hasta 1932 cuando se determinó su estructura molecular. En 1951 se completó su síntesis en el laboratorio, lo que constituye un importante acontecimiento en las síntesis de química orgánica. Es uno de los zooesteroles más comunes y se encuentra presente, ya sea libre o en forma de éster en todos los tejidos del organismo humano. La medula espinal y el cerebro son particularmente ricos en colesterol. En la industria la mayor parte del colesterol se obtiene a partir de la porción no saponificable de los de la medula espinal del ganado. El material así obtenido es levorrotatorio y funde a 150°.

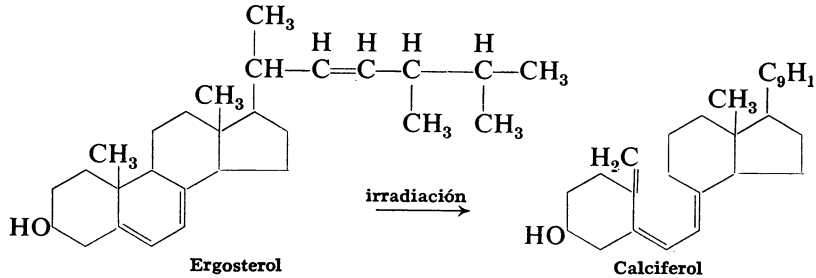
11. La vitamina D. La vitamina contra el raquitismo (D) es una variedad tipo soluble y la mayor parte de los abastecimientos comerciales de ella provienen del aceite de hígado de bacalao. También se encuentra en la mantequilla y en los huevos. Esta vitamina desempeña un papel importante en el metabolismo del calcio y del fósforo y en el desarrollo de los dientes y los huesos en los niños.

Mientras se intentaba aislar la vitamina, se encontró que el raquitismo también podía curarse exponiendo al paciente a la luz solar



Colesterol

o a la acción de la luz de una lámpara ultravioleta. También se observó que por las mismas radiaciones ciertos alimentos incrementaban su potencia antirraquítica. Como consecuencia de estas observaciones pronto se descubrió que la actividad biológica estaba asociada con cambios en los esteroles del organismo humano o en los alimentos irradiados. El ergosterol de la levadura da por irradiación un producto cristalino activo al cual se llamó "calciferol" o "vitamina D_2"

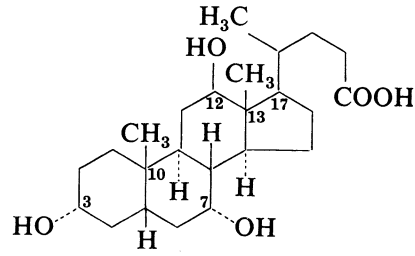


Ergosterol

Calciferol
(Vitamina D_2)

12. Acidos biliares. Por hidrólisis de la bilis se obtienen varios ácidos íntimamente relacionados, el más abundante de ellos es el ácido cólico (Gr. *chole*, bilis). Todos los ácidos biliares contienen uno, dos o tres grupos oxhidrilo y pueden considerarse como derivados oxhidrilados del ácido fundamental, el ácido colánico. Todos estos ácidos se parecen por su estructura al colesterol y conservan los dos grupos metilo angulares en sus posiciones 10 y 13, pero tienen una cadena lateral más corta en la posición 17.

En las fórmulas anteriores los enlaces de los tres grupos oxhidrilo y dos átomos de hidrógeno que están de un lado de la molécula se

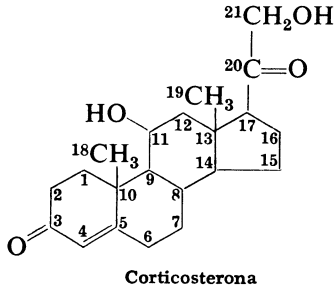


Acido cólico

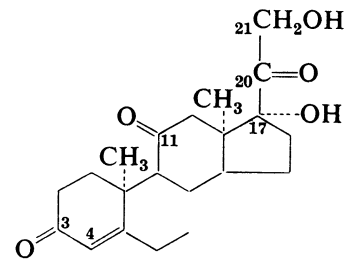
indican con líneas punteadas (para señalar que están abajo del plano del papel), mientras los grupos cuyas valencias están indicadas por líneas sólidas están del otro lado de la molécula (arriba del papel). Los diversos ácidos cólicos que están presentes en la bilis, no se encuentran en forma libre, sino formando compuestos del tipo peptídico formados por su combinación con aminoácidos. Los más comunes de estos aminoácidos conjugados son los ácidos glicocólico y taurocólico en los que el ácido biliar está combinado con la glicina y la taurina respectivamente.

Los ácidos biliares y sus sales facilitan la digestión de las grasas. La bilis se almacena en la vesícula biliar y se secreta lentamente al intestino en donde actúa como un agente emulsionante de las grasas. Las sales del ácido cólico no tan sólo producen emulsiones de las grasas, sino que también se unen con los ácidos grasos formando compuestos complejos que son más solubles que los ácidos grasos mismos. En los preparados comerciales a menudo se usa el nombre de "colato de sodio" para designar una mezcla de varias sales de los ácidos biliares.

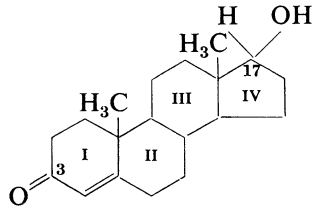
13. Hormonas esteroidales. Algunas de las hormonas son esteroides. Entre ellas pueden citarse, la corticosterona y la cortisona, como representantes de las que provienen de la corteza de la cápsula suprarrenal y la testosterona, androsterona y estrona, como importantes hormonas sexuales. La cortisona, usualmente administrada como



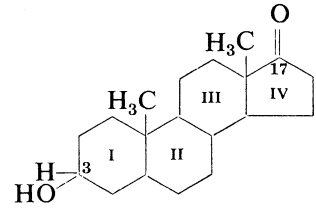
Corticosterona



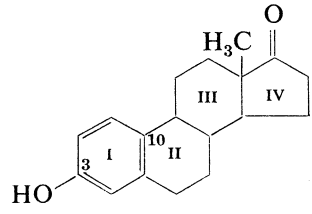
Cortisona



Testosterona



Androsterona



Estrona

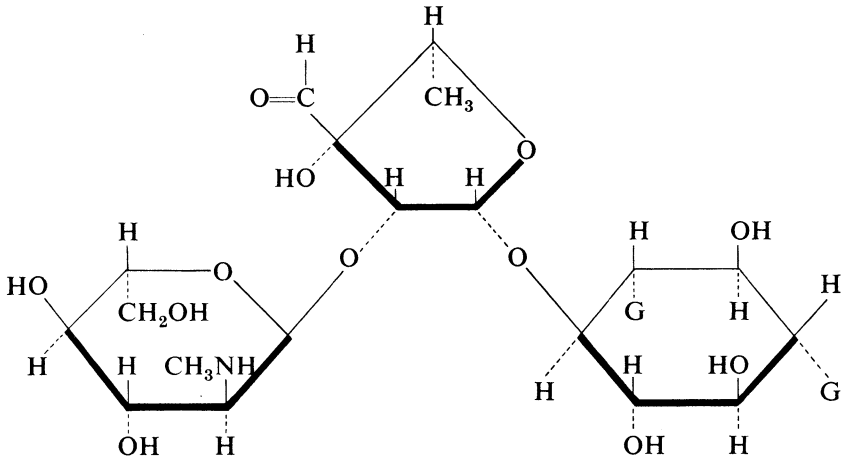
acetato, ha demostrado ser útil para el tratamiento de las fiebres reumáticas, la artritis reumática y otras enfermedades.

Por comparación de las fórmulas de la androsterona se puede observar que la primera tiene un grupo alcohólico en la posición 3, mientras la parte correspondiente de la molécula en la última es de carácter fenólico. Además, la estructura fenólica en la estrona implica la ausencia de un grupo metilo en la posición 10.

14. Antibióticos. Los antibióticos son drogas producidas por microorganismos y difieren tan extensamente en su estructura molecular que no pueden clasificarse en ninguna de las familias usuales de los compuestos orgánicos. La penicilina, el primer antibiótico que alcanzara un amplio uso, es elaborada en pequeñas cantidades por el hongo *Penicillium notatum*. Debido a la presencia de un anillo de tiazol en la molécula de la penicilina se le describe en la Pág. 411 junto con los compuestos heterocíclicos.

Después de la triunfal introducción de la penicilina en la práctica médica (1941-42), pronto se logró aislar la estreptomicina a partir de un microorganismo del suelo y establecer su eficacia en el tratamiento de la septicemia, tularemia, tuberculosis y otras enfermedades. Una inspección de su fórmula (Pág. 407) muestra que la estructura de esta droga está en cierta forma relacionada con los carbohidratos y los alcoholes polioxhidrílicos, en los cuales algunos de los grupos oxhidrilo han sido reemplazados por los grupos metilamino (CH_3NH-) o guanidino.

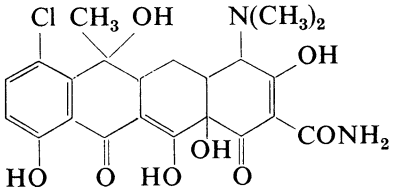
Las estructuras moleculares de la aureomicina y la terramicina tienen cuatro anillos condensados linealmente.



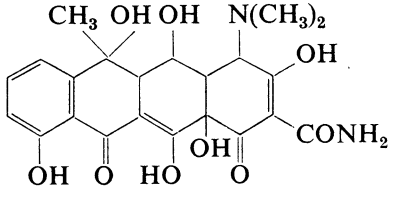
Estreptomicina

(G = guanidino, $-\overset{H}{\underset{|}{N}}-\overset{NH}{\overset{\|}{C}}-NH_2$)

Estas drogas son efectivas contra muchas bacterias gram-positivas, así como gram-negativas, algunos protozoarios y algunos virus.



Aureomicina



Terramicina

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Escriba ecuaciones que demuestren cómo se pueden preparar las sustancias siguientes a partir del fenol:

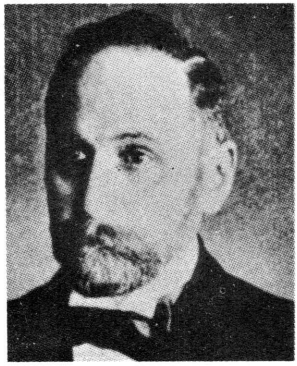
   (*a*) ciclohexanol (*b*) ciclohexeno
   (*c*) ciclohexanona (*d*) ácido adípico
   (*e*) ε-caprolactama.

2. ¿En qué formas difiere el ciclohexanol (hexahidrofenol) del fenol?

3. Compare la anilina y la ciclohexilamina (hexahidroanilina) por lo que toca a las propiedades siguientes:

   (*a*) ¿cuál es diazoable?
   (*b*) ¿cuál es la base más fuerte?
   (*c*) ¿cuál tiene la mayor solubilidad en el agua?

4. ¿Qué explicación puede darse para las siguientes observaciones:
   (*a*) que la estructura cíclica del ciclopropano o el ciclobutano no son muy estables;
   (*b*) que los derivados de los compuestos alicíclicos pueden exhibir al mismo tiempo isomerías *cis-trans* y óptica?
5. Escriba las fórmulas estructurales de algunos de los terpenos e indique las unidades de isopreno.
6. Escriba las fórmulas estructurales que muestran la relación de:
   (*a*) el geraniol con el citral
   (*b*) el geraniol con el nerol
   (*c*) el mentol con el mentano
   (*d*) el mentol con el timol.
7. Escriba las ecuaciones que demuestren la producción del alcanfor a partir del pineno. ¿Qué tantos átomos de carbono disimétrico están presentes en el pineno; en el borneol; en el alcanfor?
8. ¿Qué tantos productos de monosustitución se pueden obtener del antraceno; o del fenantreno?
9. Escriba las fórmulas que demuestren la estructura general de la mayoría de los esteroides, mostrando al mismo tiempo las isomerías *cis-trans* y óptica. ¿Qué se entiende por los "grupos de metilo angular"?
10. Indique mediante fórmulas cómo pueden los esteroles contener grupos alcohólicos secundarios, grupos cetónicos o un núcleo fenólico.



Richard Willstätter[1]

◆◆◆ 21

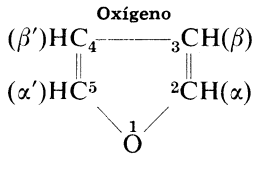
Compuestos Heterocíclicos y Alcaloides

1. Introducción. Los sistemas cíclicos en los cuales todos los átomos que constituyen el anillo son del mismo elemento, como los átomos de carbono del ciclopentano, del benceno, etc. se describen como *isocíclicos* (*carbocíclicos*, si todos los átomos del anillo son carbono); aquellas estructuras anulares en las que están presentes átomos de diferentes elementos se dice que son *heterocíclicos* (Gr. *heteros*, otro). Los sistemas de algunos heterocíclicos, así como los del tipo isocíclico, usualmente tienen cinco o seis miembros en el anillo, los "hetero" átomos que se encuentran con más frecuencia son el oxígeno, el azufre y el nitrógeno.

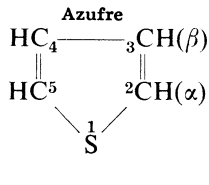
ANILLO DE CINCO MIEMBROS

Los sistemas anulares más frecuentes en estos compuestos, que contienen cuatro átomos de carbono y un átomo de algún otro elemento, se representan en las siguientes fórmulas:

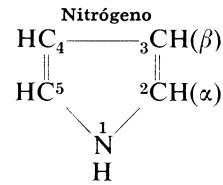
[1] Richard Willstätter (1872-1942), químico alemán, ocupó el lugar de Baeyer en Munich. La investigación sobre la estructura de la clorofila fue uno de sus más importantes trabajos de investigación. También trabajó sobre los pigmentos de las flores, los alcaloides y las enzimas.



Furano

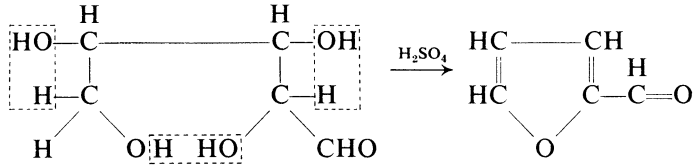


Tiofeno



Pirrol

2. Furfural. El furfural (L. *furfur,* salvado) se produce en grandes cantidades por hidrólisis de las pentosanas del salvado, la cáscara de la avena, y el olote (marlo) del maíz y la subsecuente deshidratación de las pentosas formadas. Por ejemplo, 500 g de olotes de maíz producen cerca de 60 g de furfural.



Una aldopentosa — Furfural

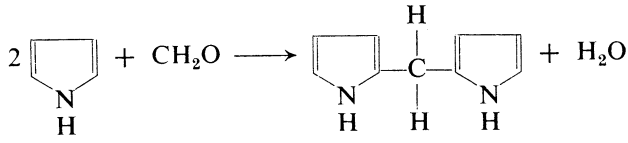
El furfural puro es casi incoloro, pero rápidamente adquiere un color café cuando se le deja reposar expuesto al aire, hierve a 96°/65 mm y a 159°/745 mm y es arrastrable con vapor de agua.

El furfural es una sustancia de importancia industrial, utilizándose en la fabricación de las resinas fenol-furfural, como preservativo de la madera y el cuero, y como un disolvente selectivo en la separación de los materiales que forman depósitos lodosos en los aceites lubricantes. Por sus propiedades químicas, el furfural se asemeja mucho al benzaldehído.

3. Tiofeno. El tiofeno (tiofurano), p.eb. 84°, se encuentra en el alquitrán de hulla y es una impureza común en el benceno comercial. Muchos derivados del tiofeno tienen casi el mismo punto de ebullición que los correspondientes derivados del benceno.

4. Pirrol. El pirrol es una sustancia de gran importancia biológica, porque está relacionado con algunos de los alcaloides (por ejemplo, la nicotina y la cocaína), los pigmentos biliares, la clorofila de los vegetales y la nemina de la sangre. Los aminoácidos prolina y oxiprolina, obtenidos a partir de las proteínas (Pág. 352), son derivados del tetrahidropirrol (pirrolidina). En el alquitrán de hulla se encuentran presentes pequeñas cantidades de pirrol, pero se obtiene con mayor facilidad por destilación fraccionada del aceite producido por la pirólisis de los huesos. Es un líquido incoloro con un olor parecido al del cloroformo, hierve a 131°.

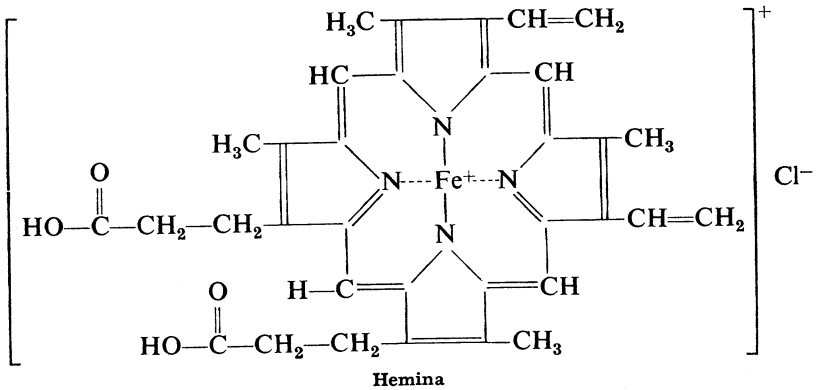
Las porfirinas. El pirrol se condensa con los aldehídos en las posiciones alfa formando los dipirrilmetanos.



Dipirrilmetano

Si se continúa este tipo de condensación se llega a producir una estructura cíclica en la cual están unidos entre sí cuatro núcleos de pirrol mediante radicales metilo. Estas sustancias se llaman "porfirinas" y son importantes debido a su relación con la hemina y la clorofila.

La molécula de la clorofila sigue el mismo patrón general que se ha encontrado en la hemina, pero difiere de ésta (1) en que el átomo central es magnesio en lugar de hierro (2), que los grupos unidos como cadenas laterales a los núcleos pirrol son diferentes.

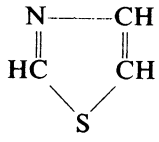


Hemina

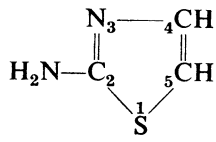
5. Imidazol. Los derivados del imidazol que son más interesantes son aquellos relacionados con las purinas (véase la Pág. 298).

6. Tiazol. Los tiazoles son compuestos alcalinos que pueden sintetizarse fácilmente por diversos métodos. Entre las sustancias cuyas estructuras moleculares contienen un anillo de tiazol y que han destacado, se encuentran el sulfatiazol, las penicilinas y la vitamina B_1.

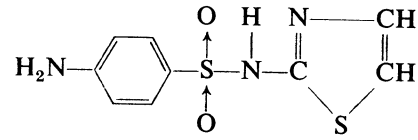
Las diversas penicilinas difieren entre sí sólo en la estructura del grupo R. En el tipo G, bencilpenicilina R = $C_6H_5CH_2$; en el tipo F, R = CH_3CH_2—CH=CH—CH_2, en otras R = *n*-heptil o *p*-oxibencil. La molécula de la vitamina B_1 contiene los anillos de tiazol y de pirimidina.



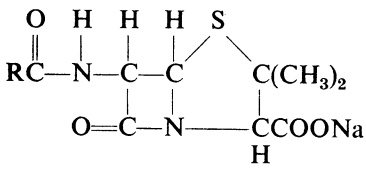
Tiazol



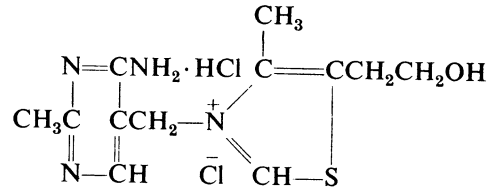
2-Aminotiazol



Sulfatiazol



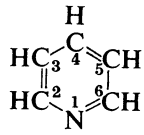
Esqueleto general de las penicilinas



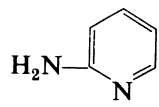
Vitamina B_1 (clorhidrato de tiamina)

ANILLOS DE SEIS MIEMBROS

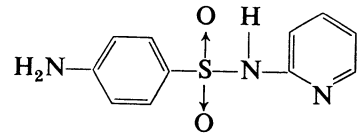
7. Piridina. El compuesto heterocíclico más importante cuya molécula contiene un anillo de seis miembros incluyendo un "hetero" átomo de nitrógeno, es la piridina, una amina terciaria de olor desagradable obtenida a partir del alquitrán de hulla. La estructura anular de la molécula de la piridina se encuentra en muchos alcaloides.



Piridina



2-aminopiridina



Sulfapiridina

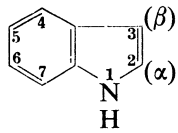
8. Pirimidina. El anillo de la pirimidina o 1,3-diazina, se encuentra en las estructuras moleculares de los barbituratos y otros compuestos íntimamente relacionados con la urea cuyas características se expusieron en las Págs. 297-301.

SISTEMAS CONDENSADOS

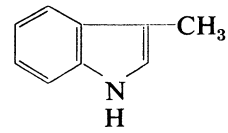
Los sistemas de anillos condensados son aquellos que tienen dos o algunas veces tres átomos comunes a los dos núcleos. Estos sistemas pueden ser una unión de anillos heterocíclicos de los tipos con cinco o seis miembros consigo mismos o con otros núcleos.

9. Indol. El benzopirrol, indol, que se encuentra en el alquitrán de hulla, es un compuesto de considerable importancia, debido a que

el núcleo del indol se encuentra presente en el índigo (Pág. 395), triptófano (Pág. 352), y muchos alcaloides incluyendo la reserpina (Pág. 416). La putrefacción de las proteínas transforma el triptófano en el β-metil indol (escatol), que tiene el olor fuerte y desagradable característico de la materia fecal.



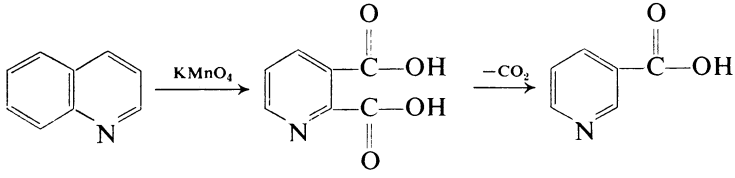
Benzopirrol
(Indol)



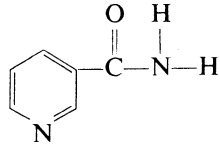
Escatol

10. Quinolina. La quinolina benzo(b)piridina, fue obtenida primero por destilación destructiva de la quinina. La quinolina y su derivado α-metilado, la quinoldina, se encuentran en el alquitrán de hulla y en el aceite de huesos, de los cuales pueden extraerse con ácidos. Estructuralmente, la molécula de la quinolina consiste de una condensación de un anillo de benceno con otro de piridina. Así pues, tiene con la piridina la misma relación que el naftaleno tiene con el benceno o el indol con el pirrol.

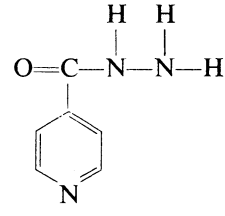
10.1. *Oxidación de la quinolina.* Al oxidar la quinolina se rompe el anillo de benceno en lugar del núcleo de la piridina, produciéndose el ácido quinolínico. La descarboxilación de este ácido puede efectuarse selectivamente, ya que se elimina fácilmente el grupo alfa carboxílico. Esta propiedad del ácido quinolínico proporciona una síntesis conveniente del ácido nicotínico, la niacina, cuya amida forma parte del complejo vitamínico B.



Quinolina — Acido quinolínico (ácido dicarbotílico de la Piridina-α, β) — Acido nicotínico



Niacinamida
(amida del ácido 3-piridincarboxílico)



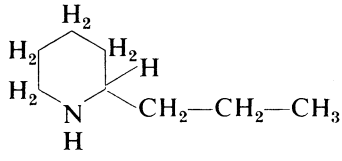
Isoniazida
(hidracida del ácido 4-piridincarboxílico)

10.2. *Isoniazida.* Es interesante hacer notar que otro derivado de un ácido piridincarboxílico, denominado isoniacida (hidracida del ácido piridincarboxílico-4) tiene acción biológica, habiéndose encontrado que es muy efectivo en el tratamiento de la tuberculosis.

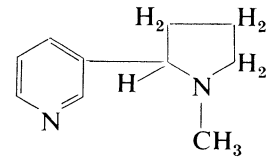
ALCALOIDES

Los alcaloides (sustancias semejantes a los álcalis) no pueden definirse con precisión en forma breve, porque este término se aplica a un gran número de compuestos complejos que frecuentemente están poco relacionados entre sí. Para el propósito del presente estudio, se les puede considerar como compuestos nitrogenados básicos de origen vegetal, que usualmente tienen una marcada acción fisiológica y que químicamente están relacionados con el pirrol, la piridina, la quinolina y la isoquinolina.

11. Coniina. La coniina es uno de los alcaloides de las semillas y otras partes de la cicuta; planta conocida en la historia por su asociación con la muerte de Sócrates. La presencia de la coniina en las semillas de la cicuta fue descubierta por Giesecke en 1827. Es un



Coniina
(α-propilhexahidropiridina)



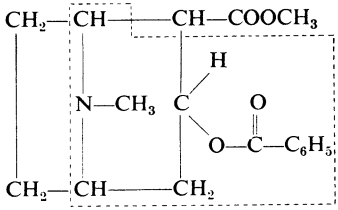
Nicotina

aceite incoloro dextrorrotatorio, que hierve a 167°. Tanto la base como sus sales son tóxicas y causan la muerte por parálisis de las terminaciones nerviosas motoras y por depresión del sistema nervioso central.

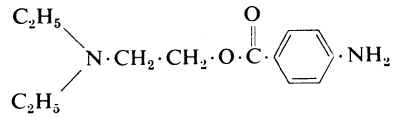
12. Nicotina. La nicotina se encuentra en las hojas del tabaco junto con pequeñas cantidades de nicotirina, anabasina y varios otros alcaloides. El alcaloide se encuentra presente en cantidades de dos al ocho por ciento en peso de las hojas secas, a partir de las cuales puede extraerse con soluciones ácidas diluidas. Por adición de un álcali al extracto ácido y la destilación con arrastre de vapor se obtiene la nicotina cruda, la cual se purifica por destilación fraccionada. El producto puro es un aceite incoloro p.eb. 246°, $[\alpha]_D = -168°$. El extracto crudo de tabaco conteniendo nicotina y otros alcaloides, se emplea extensamente como insecticida y fungicida.

13. Cocaína. Este importante alcaloide fue aislado en 1860 a partir de las hojas de la coca (*Erythrosylon coca*). No debe confundirse la fuente de la cocaína con las semillas del *Theobroma cacao*, del cual obtenemos la cocoa y el chocolate. La cocaína es usada extensamente en medicina como un anestésico local. Sin embargo, su empleo tiene varios inconvenientes: (1) su solución no puede esterilizarse de una manera conveniente mediante ebullición, debido a la facilidad con que se hidrolizan sus grupos éster y la consiguiente pérdida de su valor anestésico; (2) es tóxica; (3) y forma hábito. La cocaína en pequeñas dosis disminuye la fatiga e incrementa la capacidad mental y da una sensación de tranquilidad y euforia. Sin embargo, esta sensación de bienestar es sustituida posteriormente por un estado de depresión que exige más droga. Estos efectos perjudiciales de la cocaína han estimulado muchas investigaciones en busca de sustitutos sintéticos de este alcaloide.

Procaína. Al estudiar los compuestos sintéticos se observó que muchas sustancias poseían en mayor o menor grado propiedades anestésicas locales y Einhorn, quien trabajó con Willstätter sobre el problema de la cocaína, hizo la generalización de que todos los ésteres aromáticos son capaces de producir anestesia local. Se encontró que esta capacidad era particularmente intensa en los ésteres del ácido *p*-aminobenzoico; y esta observación, junto con el hecho de que parte de la molécula de la cocaína representa un éster propílico del ácido benzoico con un grupo terminal de amina terciaria, condujo a la síntesis de la procaína (novocaína). En las siguientes fórmulas se puede observar la similitud de la cocaína y la procaína.



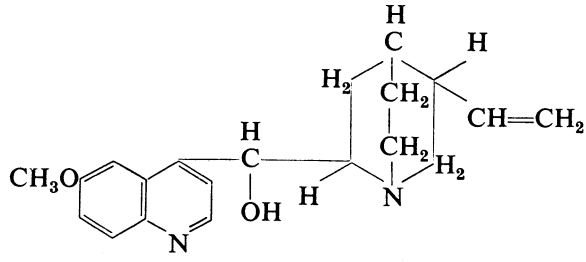
Cocaína (base)



Procaína (base)

El grupo amino terciario de la procaína determina una marcada basicidad en el compuesto, y por lo tanto, se utiliza la droga en forma de clorhidrato u otra sal. Es menos tóxica que la cocaína y que la mayoría de sus sustitutos. Afortunadamente también está libre de propiedades creadoras de hábito.

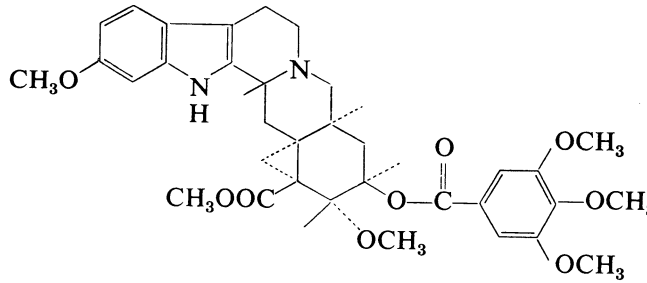
14 Quinina. La quinina es un polvo blanco, inodoro con un sabor amargo. En estado anhidro funde a 174.9°C, y su trihidrato funde a 57°C. Es levorrotatoria $[\alpha]_D = -158.2°$. La base es ligeramente solu-



Quinina

ble en el agua, aunque se disuelve fácilmente con alcohol, cloroformo y otros disolventes orgánicos. Con los ácidos forma sales solubles y se usa comúnmente en medicina en la forma de sus sales de bisulfato y salicilato. Es bien conocida su importancia como un agente específico para combatir el paludismo, y merece mencionarse por su valor antiséptico y anestésico.

15. Reserpina. Los efectos calmantes e hipotensores de los extractos de las raíces de *Rauwolfia,* un género de plantas herbáceas tropicales, probablemente ha sido conocido en la India desde hace muchos siglos, pero la diferenciación entre su influencia tranquilizadora y el efecto hipnótico de algunas otras drogas sólo fue aclarado hasta hace poco. Este nuevo avance en la quimioterapia ha abierto un vasto horizonte al tratamiento de varios desórdenes nerviosos. La reserpina, uno de los alcaloides de la *Rauwolfia* ha mostrado resultados prometedores en el tratamiento de la hipertensión y algunas enfermedades mentales.



Reserpina

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. Muestre cómo se puede preparar el furfural a partir de aldopentosas.

2. Escriba las ecuaciones que demuestren las reacciones del furfural (muy semejante en sus propiedades al benzaldehído) con los reactivos siguientes:

(*a*) hidróxido de potasio (reacción de Cannizzaro)
(*b*) fenilhidracina
(*c*) cianuro de potasio (comparación con la formación de la benzoína)
(*d*) acetato de etilo.

3. Nombre varios compuestos importantes cuyas estructuras moleculares incluyan los siguientes anillos heterocíclicos:

(*a*) pirrol (*b*) tiazol
(*c*) imidazol (*d*) pirimidina
(*e*) piridina (*f*) quinolina.

4. ¿Qué anillos heterocíclicos están presentes en las fórmulas moleculares de las siguientes sustancias:

(*a*) cafeína (*b*) barbital
(*c*) penicilina (*d*) vitamina B
(*e*) ácido úrico (*f*) nicotina
(*g*) isoniacida (*h*) coniina
(*i*) cocaína (*j*) quinina
(*k*) reserpina (*l*) creatinina?

5. ¿Cómo explica usted la observación de que la oxidación vigorosa de la nicotina produce el ácido β-piridincarboxílico?

6. Clasifique los compuestos siguientes como aminas primarias, secundarias o terciarias. ¿Cuál de ellos puede formar derivados N-acetilados?

(*a*) tiazol (*b*) piridina
(*c*) 2-aminopiridina (*d*) quinolina.

7. Demuestre cómo puede prepararse el ácido nicotínico a partir de la quinolina. A partir de este procedimiento indique, ¿qué conclusiones pueden obtenerse con respecto a la estabilidad relativa de los anillos de la piridina y el benceno?

RESPUESTAS

PREFACIO

1. (*a*) H—$\ddot{\underset{\ddot{}}{\text{Cl}}}$:

(*b*) H—$\ddot{\underset{\ddot{}}{\text{S}}}$—H

(*c*) $\ddot{\text{O}}$=C=$\ddot{\text{O}}$

(*d*) Véase la Pág. 20.

(*e*) Véase la Pág. 21.

(*f*) Véase la Pág. 20.

(*g*) : $\ddot{\text{Br}}$—$\ddot{\text{Br}}$:

(*h*) : N≡N :

2. (*a*) 1.54 Å; (*b*) 1.34 Å; (*c*) 1.20 Å.

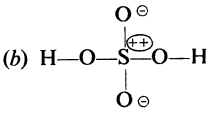
3. (*a-e*) Véase la Pág. 17.

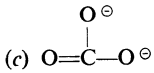
(*f*) El núcleo contiene 10 protones y 10 neutrones. La capa K contiene 2 electrones y la capa L contiene 8 electrones.

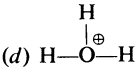
(*g*) El núcleo contiene 8 protones y 8 neutrones. La capa K contiene 2 electrones y la capa L contiene 6 electrones.

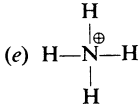
(*h*) El núcleo contiene 7 protones y 7 neutrones. La capa K contiene 2 electrones y la capa L 5 electrones.

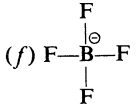
4. (*a*) Véase la Pág. 20.

(*b*)


(*c*)


(*d*)


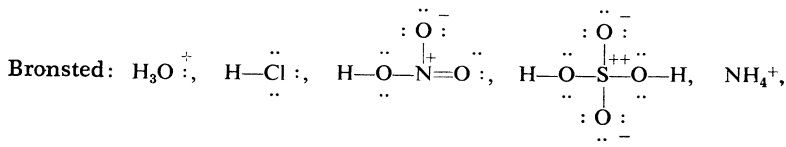
(*e*)


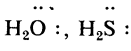
(*f*)


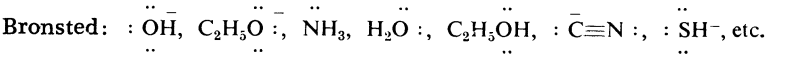
CAPITULO 1

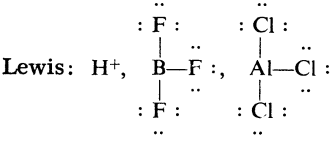
1. (*a*) Véase la Pág. 28.
(*b*) Véase la Pág. 31.
(*c*) Véase la Pág. 36.
(*d*) Véase la Pág. 28.
(*e*) Véase la Pág. 37.
(*f*) Véase la Pág. 37.
(*g*) Véase la Pág. 38.

2. Véase la Pág. 34.

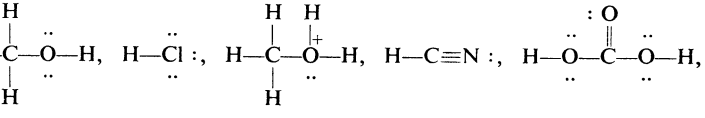
Acidos de Bronsted: 

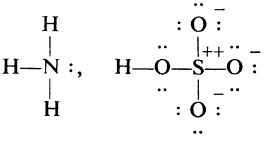


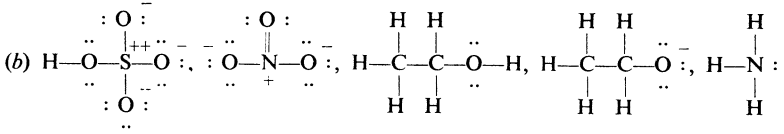
Bases de Bronsted: 

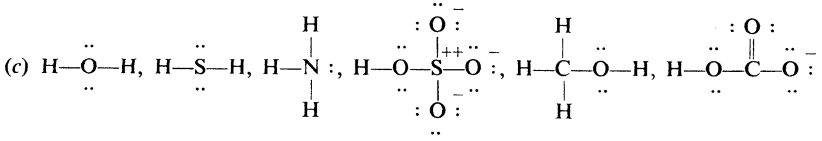
Acidos de Lewis: 

3. (*a*) Véase la Pág. 29.
(*b*) Véase la Pág. 30.
(*c*) Véase la Pág. 30.
(*d*) Véase la Pág. 31.

4. (*a*) 



(*b*) 

(*c*) 

5. (*a*) Véase la Pág. 35.
(*b*) $CH_3OH_2^+$.
(*c*) $AlCl_4^-$.

6. $V_{TPE} = 420 \times \frac{740}{760} \times \frac{273}{372} = 300$

$$\frac{P.M.}{22{,}400} = \frac{1.37}{300}$$

$$P.M. = 102$$

7. (*a*) $\%C = \frac{24 \times 100}{46} = 52.2$

$$\%H = \frac{6 \times 100}{46} = 13.0$$

$$\%O = \frac{16 \times 100}{46} = 34.8$$

(*b*) C, 39.2%; H, 8.7%; O, 52.2%.
(*c*) C, 64.9%; H, 13.5%; O, 21.6%.
(*d*) C, 71.1%; H, 6.66%; N, 10.38%; O, 11.9%.

8. $\frac{92.3}{12} = 7.7, \quad \frac{7.7}{1} = 7.7$

Fórmula empírica = CH

$$V_{TPE} = 80.5 \times \frac{740}{760} \times \frac{273}{372} = 57.5 \text{ cc.}$$

$$\frac{P.M.}{0.2} = \frac{22{,}400}{57.5}$$

$$P.M. = 78$$

Fórmula molecular = C_6H_6

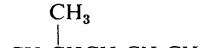
CAPITULO 2

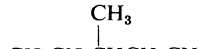
1. (*a*) Véase la Pág. 57.
(*b*) Véase la Pág. 57.
(*c*) Véase la Pág. 59.
(*d*) Véase la Pág. 62.
(*e*) Véase la Pág. 62.
(*f*) Véase la Pág. 57.
(*g*) $CH_3(CH_2)_{30}CH_3$(*n*-dotriacontano) + 2NaI
(*h*) Véase la Pág. 57.
(*i*) Véase la Pág. 57.

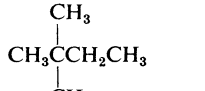
2. (*a*) +4
(*b*) +2
(*c*) 0
(*d*) −2
(*e*) −4
(*f*) +4
(*g*) +4
(*g*) −2.

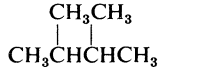
3. Véase la Pág. 61.

4. C_6H_{14}: $CH_3(CH_2)_4CH_3$ hexano, etil-*n*-propilmetano


2-metilpentano, dimetil-*n*-propilmetano


3-metilpentano, metildietilmetano.

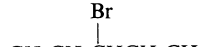

2,2-dimetilbutano, trimetiletilmetano.

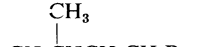

2,3-dimetilbutano, dimetilisopropilmetano.

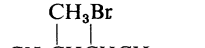
5. C_4H_9Br: Véase la Pág. 51.

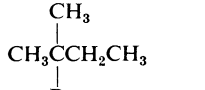
$C_5H_{11}Br$: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$ 1-bromopentano

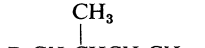
2-bromopentano

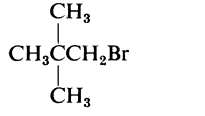

3-bromopentano


1-bromo-3-metilbutano


2-bromo-3-metilbutano

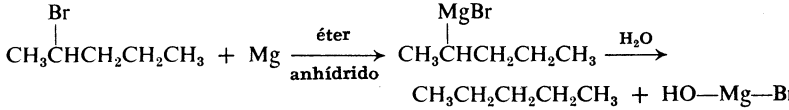

2-bromo-2-metilbutano.


1-bromo-2-metilbutano


1-bromo-2,2-dimetilpropano

6. Butano 3-metilpentano.

7. Butano, 2,3-dimetilbutano 3,4-dimetilhexano.

8. 

9. $\frac{10}{82} \times 22.4\,\text{l.} = 2.7$ **lt.**

10. 41., 10.51., 25 lt.

11. $\frac{5}{22.4} \times 44\,\text{g.} = 9.85\ \text{g}$

12. 0.5

13. 13.7 g

14. (*a*) +6
(*b*) +7
(*c*) +4
(*d*) +3
(*e*) +2.

15. (*a*) 2,5-dimetiloctano
(*b*) 2-cloro-4-etilnonano
(*c*) 2,2,5-trimetilheptano.

16. (*a*) $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}\right)_3\text{CH}$

(*b*) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(*c*) $\text{CH}_3\overset{\text{Br}}{\overset{|}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}_2}}\text{CH}\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}_2}}\text{CH}\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}_2}}\text{CH}_3$

(*d*) $\text{CH}_3\text{CH}\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}_2}}\text{C}\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

CAPITULO 3

1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ — *n*-propiletileno, 1-penteno-1

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ — sim-metiletileno, 2-penteno-2

$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ — asimétrico-metiletiletileno-2-metil-1-buteno-1

$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}=\text{CHCH}_3$ — trimetiletileno, 2-metil-2-buteno-2

$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{CH}=\text{CH}_2$ — isopropiletileno, 3-metil-1-buteno-1

2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ — *n*-propilacetileno, 1-pentino-1

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$

$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{C}\equiv\text{CH}$ — isopropilacetileno, 3-metil-1-butino-1

3. 61.5%.

4. 71.5%.

5. (*a*) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

(*b*) Véase la Pág. 83.

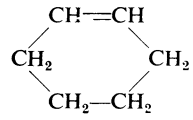
(*c*) $CH_3CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2Br$

(*d*) Véase la Pág. 83.

(*e*) Véase la Pág. 82.

(*f*) $CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2Br$ (preparado como en (*c*)) + 2 KOH $\xrightarrow{C_2H_5OH}$ $CH_3C{\equiv}CH$ + 2 KBr + 2 H_2O

6.



7. Butino-1.

8. Lave la mezcla de hidrocarburos con ácido sulfúrico concentrado. El penteno-1 reacciona con H_2SO_4 para formar $CH_3CH(OSO_3H)CH_2CH_2CH_3$, el cual es soluble en ácido sulfúrico concentrado. El pentano es insoluble en ácido sulfúrico.

9. El butino-1, pero no el butadieno-1,3 formará un precipitado rojizo, cuando se trate con cloruro cuproso amoniacal.

10. (*a*) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\,calor} CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2CHBrCH_2Br$

(*b*) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\,170\text{–}190^\circ} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HOCl} ClCH_2CH_2OH$

(*c*) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_3 \xrightarrow{\text{reacción de Wurtz}} (CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$

11. El propileno puede prepararse por la acción de ácido sulfúrico caliente sobre el alcohol *n*-propílico o por tratamiento tanto del bromuro de n-propilo o bromuro de iso-propilo con KOH en alcohol o por reacción del zinc con dibromuro de propileno.

12. (*a*) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CHBrCH_2Br \xrightarrow{2KOH,\ alcohol} CH_3C{\equiv}CH$

(*b*) $HC{\equiv}CH \xrightarrow{Na,\ liq.\ NH_3} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3I} HC{\equiv}CCH_3$

(*c*) Véase la Pág. 80.

(*d*) Véase la Pág. 82.

(*e*) Véase la Pág. 83.

(*f*) Véase la Pág. 84.

(*g*) Véase la Pág. 83.

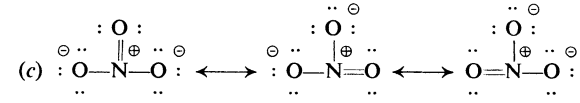
13. Véase la Pág. 86.

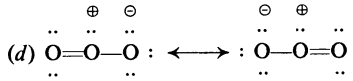
14. Véase la Pág. 88.

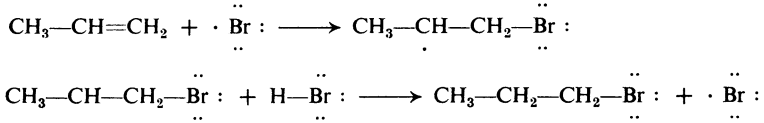
15. (*a*) Véase la Pág. 87.

(*b*) Véase la Pág. 88.

(*c*)



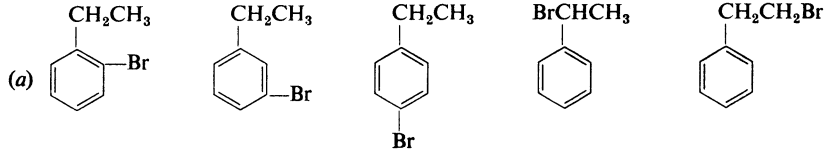
(*d*) 

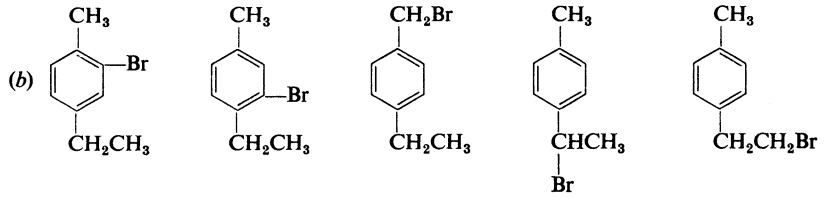
16. 

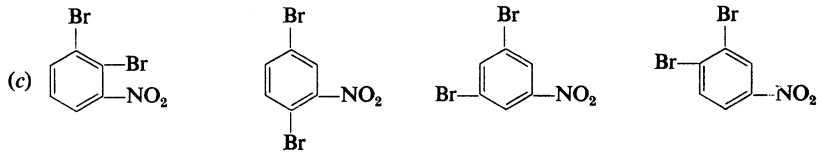
17. El dihaluro vicinal es preparado por adición de halógeno al alqueno.

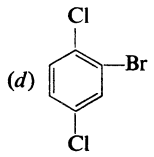
CAPITULO 4

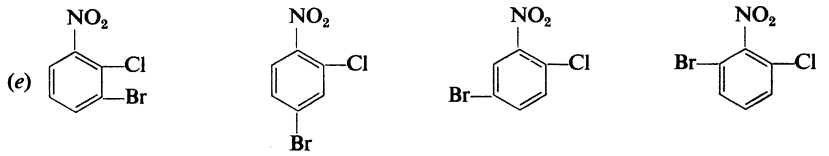
1. Véase la Pág. 94.

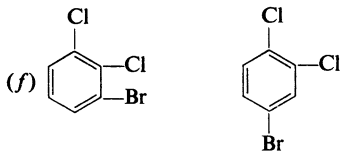
2. (*a*) 

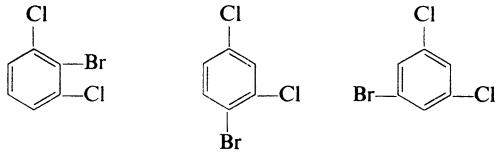
(*b*) 

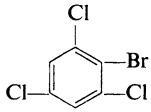
(*c*) 

(*d*) 

(*e*) 

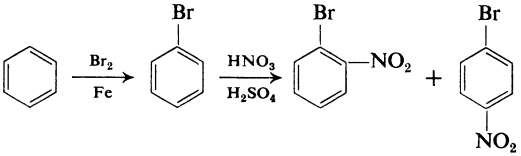
(*f*) 

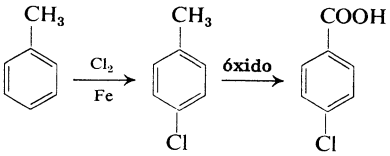
(*g*) 

(*h*) 

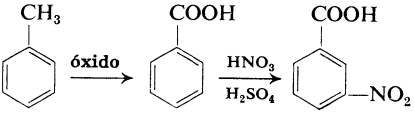
3. Véanse las Págs. 109, 110, 111

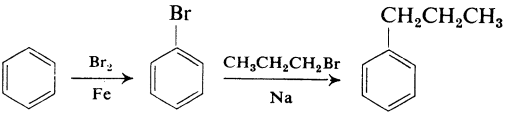
4. Véase la Pág. 105.

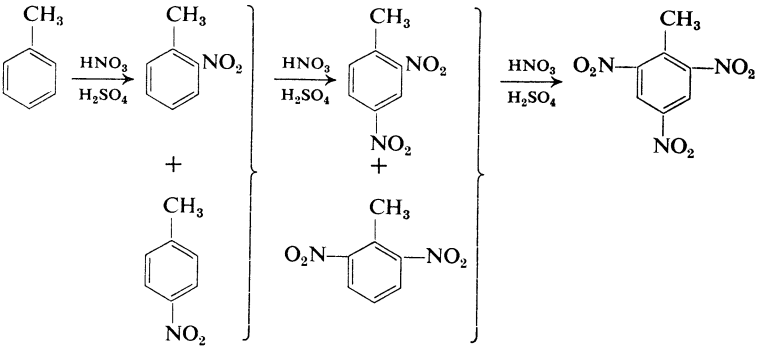
5. (*a*) 

(*b*) 

(también *o*-clorotolueno)

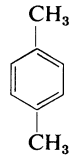
(*c*) 

(*d*) 

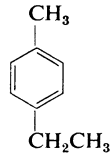
(*e*) 

6. Véase la Pág. 107.

7. Véase la Pág. 112.

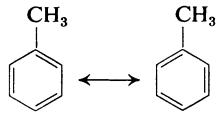
8. 

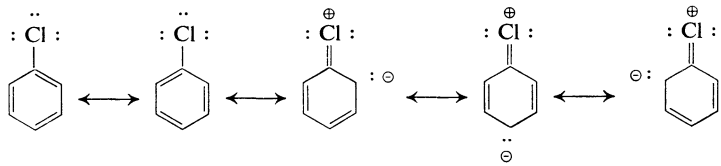
p-xileno

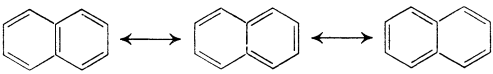
9. 

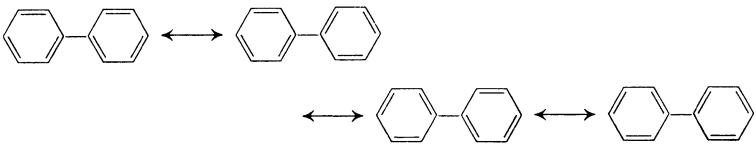
p-etiltolueno

10. 76%.

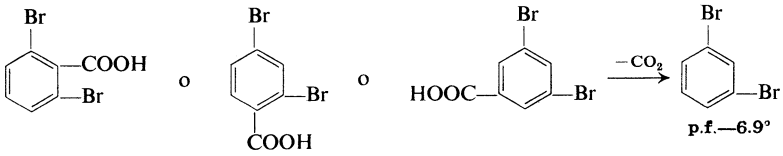
11. (*a*) 

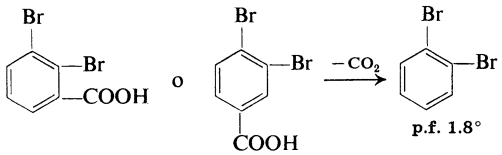
(*b*) 

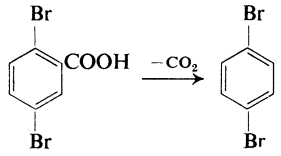
(*c*) 

(*d*) 

12. Véase la Pág. 110.

13. 





p.f. 86.9°

CAPITULO 5

1. (*a*) Pág. 115. (*b*) Pág. 116. (*c*) Pág. 116. (*d*) Pág. 116. (*e*) Pág. 116. (*f*) Pág. 116. (*g*) Pág. 127. (*h*) Pág. 116.
2. Primario: c, f, g; secundario: a, b, e; terciario: d, h.
3. (*a*) Pág. 117. (*b*) Pág. 116. (*c*) Pág. 117. (*d*) Pág. 124. (*e*) Pág. 125. (*f*) Pág. 125. (*g*) Pág. 130. (*h*) Pág. 131. (*i*) Pág. 132. (*j*) Pág. 131.
4. (*a*) Pág. 131. (*b*) Pág. 131. (*c*) Pág. 131. (*d*) Pág. 124. (*e*) Pág. 124. (*f*) Pág. 124. (*g*) Pág. 124. (*h*) Pág. 117. (*i*) Pág. 127.
5. Véase Págs. 116-117.
6. (*a*) Pág. 121. (*b*) Pág. 120. (*c*) Pág. 127. (*d*) Pág. 122. (*e*) Pág. 126. (*f*) Pág. 126. (*g*) Pág. 123.
7. (*a*) 73.4%; (*b*) 94.8%.
8. C_2H_7Br (*n* o iso).
9. 80%.
10. 1.12 lt de cada gas.
11. 1 lt.
12. (*a*) $C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow{\text{hidrol.}} C_6H_5CHO + 2\,HCl$

$Cl—C_6H_4—CH_2Cl \xrightarrow{\text{hidrol.}} Cl—C_6H_4—CH_2OH + HCl$

(*b*) $C_6H_5CCl_3 \xrightarrow{\text{hidrol.}} C_6H_5COOH + 3\,HCl$

$Cl—C_6H_4—CHCl_2 \xrightarrow{\text{hidrol.}} Cl—C_6H_4—CHO + 2\,HCl$

(*c*) En el $C_6H_3Cl_3$ los cloros no se separan fácilmente por hidrólisis.

(*d*) $Cl—C_6H_4—CH_2Br \xrightarrow{\text{hidrol.}} Cl—C_6H_4—CH_2OH + HBr$

$Br—C_6H_4—CH_2—Cl \xrightarrow{\text{Hidrol.}} Br—C_6H_4—CH_2OH + HCl$

13. $C = \frac{30.6}{12} = 2.55$; $H = \frac{1.7}{1} = 1.7$; $Br = \frac{67.8}{80} = 0.847$

De donde C, H y Br están en la relación 3:2:1. La fórmula $C_6H_4Br_2$ es mucho más probable que la C_3H_2Br. Como se forman dos derivados mononitrados el compuesto es *o*-dibromobenceno.

14. El compuesto es (p)CH_3—C_6H_4—$CHBr_2$.

$$(p)CH_3C_6H_4CHBr_2 \xrightarrow{\text{hidrol.}} (p)CH_3C_6H_4CHO \xrightarrow{\text{Oxido}} (p)HOOCC_6H_4COOH$$

CAPITULO 6

1. (*a*) Pág. 111; primario; *sec*-butilcarbinol.
   (*b*) Pág. 111; primario; isobutilcarbinol.
   (*c*) $CH_3CH_2COH(CH_3)_2$; alcohol amílico terciario; dimetiletilcarbinol.
   (*d*) $(CH_3)_2CH$—$CHOH$—$CH(CH_3)_2$; secundario; diisopropilcarbinol.
   (*e*) $(CH_3)_2CHCH_2$—$CHOH$—$CH(CH_3)_2$; secundario; isopropilisobutilcarbinol.
   (*f*) $(CH_3)_2CHCH_2$—$COH(CH_3)$—$CH(CH_3)_2$; terciario; metilisopropilisobutilcarbinol.

2. (*a*) Pág. 28. (*b*) Pág. 28.
   (*c*) Pág. 139. (*d*) Pág. 139.
   (*e*) Pág. 148. (*f*) Pág. 139.

3. Los alcoholes están asociados por enlace de hidrógeno. Véase la Pág. 112.

4. Eter diisopropílico y propileno.

5. (*a*) Véase la Pág. 146. (*b*) Véase la Pág. 146.
   (*c*) Véase la Pág. 147. (*d*) Véase la Pág. 73.
   (*e*) Véase la Pág. 149.

6. Alcohol amílico terciario; $CH_3CH_2CHOH(CH_3)_2$.

7. Véanse las Págs. 143 y 146.

8. El alcohol fundido reacciona con el sodio. El hidrocarburo no. Otras propiedades diferentes pueden usarse como métodos para diferenciarlos entre sí; por ejemplo, el alcohol, a diferencia del hidrocarburo, se oxida fácilmente hasta ácido. Por oxidación del alcohol cetílico se obtiene ácido palmítico.

9. CH_3—$CHOH$—$CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CHBrCH_2Br$

   CH_3—$CHOH$—$CH_3 \xrightarrow{PI_3} CH_3$—$CHI$—$CH_3 \xrightarrow{Na} (CH_3)_2CH$—$CH(CH_3)_2$

10. (*a*) Véase la Pág. 140; (*b*) Pág. 140; (*c*) Pág. 141.

11. Véase el Cuadro en la Pág. 156 y las Ecs., Pág. 157.

12. Véase la Pág. 158.

13. Tres. Dividir el aumento en el peso molecular entre 42. Véase la Pág. 129.

14. Véanse las Págs. 151 y 152.

15. Véase la Pág. 153.

16. Véase la Tabla 11, Pág. 154.

CAPITULO 7

1. Las moléculas de alcohol están asociadas por enlace de hidrógeno; las moléculas de éter no. Véanse las Págs. 32 y 169.

2. Los alcoholes, pero no los éteres, reaccionan con sodio metálico y haluros de fósforo.

3. 87%.

4. Véase la Pág. 169.

5. (*a*) $CH_3I + NaOC_2H_5 \longrightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$
   o $CH_3ONa + IC_2H_5 \longrightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$
   (*b*) $(CH_3)_2CHI + C_2H_5ONa \longrightarrow (CH_3)_2CHOC_2H_5 + NaI$
   o $(CH_3)_2CHONa + C_2H_5I \longrightarrow (CH_3)_2CHOC_2H_5 + NaI$
   (*c*) Véase la Pág. 171.
   (*d*) Véase la Pág. 171.

6. Cuatro éteres metil butílicos: $CH_3O(CH_2)_3CH_3$; $CH_3O—CH(CH_3)CH_2CH_3$; $CH_3—O—C(CH_3)_3$; $CH_3OCH_2CH(CH_3)_2$.
   Dos éteres etil propílicos:

7. Eter etil-*n*-propílico, $CH_3CH_2—O—CH_2CH_2CH_3$.

8. Eter isopropílico, $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$.

9. Eter metil *tert*-butílico, $CH_3OC(CH_3)_3$.

CAPITULO 8

1. Pentanal, $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$
   2-metilbutanal, $CH_3CH_2CH(CH_3)CHO$
   3-metilbutanal, $(CH_3)_2CHCH_2CHO$
   2,2-dimetilpropanal, $(CH_3)_3CCHO$
   pentanona-2, $CH_3CH_2CH_2COCH_3$
   pentanona-3, $CH_3CH_2COCH_2CH_3$
   3-metilbutanona-2, $(CH_3)_2CHCOCH_3$.

2. (*a*) $CH{\equiv}CH \xrightarrow[\text{p. 61}]{H_2O} CH_3CHO \xrightarrow{\text{óxido}} CH_3COOH \xrightarrow[\text{calor}]{CaCO_3} CH_3COCH_3$

   (*b*) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{p. 110}]{H_2O(H^+)} CH_3CHOHCH_3 \xrightarrow{\text{óxido}} CH_3COCH_3$

   (*c*) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{óxido}} CH_3CHO \xrightarrow[\text{p. 158}]{\text{base}} CH_3CHOHCH_2CHO$

   (*d*) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{p. 118}]{-H_2O} CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{p. 110}]{} CH_3CH_2CHOHCH_3$
   $\xrightarrow{\text{óxido}} CH_3CH_2COCH_3$

   (*e*) Sustituya el yodo por cloro en las ecuaciones de la Pág. 199.

3. (*a*) Véase la Pág. 194.
   (*b*) Véase la Pág. 196.

4. Véase la Pág. 187.

   (*a*) $CH_3CH_2CH_2MgI + CH_2O$
   (*b*) $(CH_3)_2CHMgI + CH_2O$
   (*c*) $CH_3MgI + C_2H_5CHO$ or $C_2H_5MgI + CH_3CHO$
   (*d*) $CH_3MgI + (CH_3)_2CO$
   (*e*) $CH_3CH_2CH_2MgI + CH_3CH_2CH_2CHO$
   (*f*) $CH_3MgI + (C_2H_5)_2CO$ or $C_2H_5MgI + CH_3COC_2H_5$

5. Los compuestos "b" y "e" dan la reacción del haloformo; "b", debido al grupo CHOH—CH_3; y "e", debido al grupo CO—CH_3.

6. 2,2-diclorobutano.

7. La molécula, RCH=NOH, contiene sólo un átomo de nitrógeno; de aquí que, siendo el peso atómico del nitrógeno (14) el 19.1% del peso molecular, éste será por lo tanto 73 y R, de peso 29, deberá ser el grupo etilo.

8. Si R—CH=N—NH—CO—NH_2 contiene 36.5% de nitrógeno, el peso molecular deberá ser 115 y R debe ser C_2H_5. El compuesto original es el propionaldehído.

9. 2,2-Diclorobutano, $CH_3CCl_2CH_2CH_3$.

10. Pentanona-2, $CH_3COCH_2CH_2CH_3$.

11. (*a*) Véase la Pág. 201.
    (*b*) Véase la Pág. 197.
    (*c*) Véase la Pág. 197.
    (*d*) Véase la Pág. 200.
    (*e*) Véase la Pág. 200.

12. (*a*) $C_6H_5CHO \xrightarrow{NH_2OH} C_6H_5CH{=}NOH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_5{-}C{\equiv}N$
    (*b*) Véase la Pág. 192.
    (*c*) Véase la Pág. 187 (C_6H_5—CHOH—C_6H_5).
    (*d*) Véase la Pág. 187 (C_6H_5—CHOH—C_2H_5).

13. (*a*) Véase la Pág. 187.
    (*b*) Véase la Pág. 197.
    (*c*) Véase la Pág. 188.
    (*d*) Véase la Pág. 191. Sustituyendo el acetaldehído con el benzaldehído, el producto obtenido es la benzaldoxima.
    (*e*) Véase la Pág. 192.
    (*f*) Ver la condensación de Claisen-Schmidt, Pág. 196.

14. La acetofenona, pero no la benzofenona proporciona el grupo CH_3CO- que se necesita.

15. Véase la Pág. 182.

16. Véase la Pág. 205.

17. Véase la Pág. 206.

CAPITULO 9

1. $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$, ácido pentanoico.
   $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$, ácido 2-metilbutanoico.
   $(CH_3)_2CHCH_2COOH$, ácido 3-metilbutanoico.
   $(CH_3)_3CCOOH$, ácido 2,2-dimetilpropanoico.
2. (*a*) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{óxido}} CH_3CHO \xrightarrow{\text{óxido}} CH_3COOH$

   (*b*) Véase la Pág. **212.**
   (*c*) Véase la Pág. **211.**
   (*d*) $C_2H_5OH \xrightarrow{PI_3} C_2H_5I \xrightarrow{KCN} C_2H_5CN \xrightarrow[H^+]{\text{hidrol.}} C_2H_5COOH$

   Partiendo del yoduro de etilo uno puede proseguir por medio de la síntesis Grignard.
   (*e*) Véase la Pág. **212.**
   (*f*) Véase la Pág. **212.**
   (*g*) Véase la Pág. **212.**
   (*h*) Véase la Pág. 213.
   (*i*) Véase la Pág. 213.
   (*j*) Véase la Pág. 223.
   (*k*) Véase la Pág. 223.
   (*l*) Véase la Pág. 224.
   (*m*) Véase la Pág. 225.
   (*n*) $CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2COOH$ y proseguir como en la Pág 227.
   (*o*) Hidrogenar el fenol hasta ciclohexanol (Pág. 396) y entonces proseguir como en la Pág. 229.

3. (*a*) Véase la Pág. 219.
   (*b*) Véase la Pág. 214.
   (*c*) Véase la Pág. 220.
   (*d*) Véanse las Págs. 220 y 107.
   (*e*) Véase la Pág. 221.
   (*f*) El ácido oxálico en solución ácida caliente tiene un poder reductor por mol equivalente al de un mol de monóxido de carbono, el cual es uno de sus productos de descomposición (véase la Pág. 221).

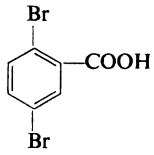
4. Véase la Pág. 224.

5. Véanse las Págs. 229 y 230.

6. En cada caso deberá estar presente 0.1 del peso equivalente. Los pesos equivalentes de ácido acético, ácido benzoico y ftalato ácido de potasio son iguales a sus pesos moleculares. En cada una de las otras sustancias los pesos equivalentes son la mitad del peso molecular.

7. (*a*) $40 \times 0.5 \times 0.060 = 1.2$ g
   (*b*) $40 \times 0.5 \times 0.045 = 0.9$ g
   (*c*) $40 \times 0.5 \times 0.073 = 1.46$ g
   (*d*) $40 \times 0.5 \times 0.204 = 4.08$ g

8. Peso mol = 209. El ácido puede ser cualquiera de los ácidos valeriánicos (C_4H_9COOH) mostrados en la pregunta No. 1.

9. (*a*) $(CH_3)_3C—CH_2COOH$.
(*b*) C_6H_5COOH.
(*c*) 
(*d*) $CHBr_2—CBr_2COOH$.

10. Una molécula de ácido oxálico tiene dos átomos de hidrógeno ionizables, de donde una solución conteniendo una mol de ácido oxálico por litro es 2N como un ácido. El poder reductor del ácido oxálico puede considerarse el equivalente del monóxido de carbono, que es uno de sus productos de descomposición (Pág. 221), y el cual por dos unidades de oxidación puede convertirse en anhídrido carbónico. De donde una solución de ácido oxálico es 0.5N, como ácido también es 0.5N como agente reductor.
Una solución de ácido fórmico que es 0.5N, como ácido es 1.0N como agente reductor

CAPITULO 10

1. Cloruros de acilo, Véanse las Págs. 233 y 234.
Anhídridos: $(CH_3CH_2CH_2CO)_2O$; $[(CH_3)_2CHCO]_2O$; $(C_6H_5CO)_2O$.
Amidas: $CH_3CH_2CH_2CONH_2$; $(CH_3)_2CHCONH_2$; $C_6H_5CONH_2$.

2. Cloruro de acilo; deje que R en las ecuaciones de la Pág. 234, sea C_2H_5.
Anhídrido; deje que R en 2.1 Pág. 236, sea C_2H_5.
Amida; en § 3.1 sustituya C_6H_5 por C_2H_5.

3. Véase la Pág. 238.

4. El nitrógeno (peso atómico = 14) es 10.38% del peso molecular de $RCONHC_6H_5$. De donde el peso molecular es 135 y R(15) es CH_3. Resp. cloruro de acetilo.

5. La hidrólisis de 1 mol del cloruro de acilo de RCOOH + HCl. De donde 1 mol del cloruro de butirilo (106.5g) requiere 2 lt de base normal (4 000 ml de base 0.5N), y un gramo requiere 37.5 ml de base 0.5N.

6. Una mol de anhídrido da dos moles (dos equivalentes) de ácido. El volumen de base 0.5N requirió 30.8 ml.

7. Vol. corregido de N_2 = 56 ml.
Peso de CH_3CONH_2/litro = $\dfrac{56 \times 59 \times 1000}{22\,400 \times 5}$ = 29.5 g. Es decir, la solución es 0.5 molar.

8. Vol. de 0.5N ácido = $\dfrac{1000}{73 \times 0.5}$ = 27.4 ml.

9. El cloruro de acilo tiene la mayor reactividad con el agua, alcoholes, aminas, etc.

10. Los alcoholes reaccionan rápidamente con el cloruro de acetilo; hexano y el éter no.

11. (*a*) acetanilida; $CH_3CONHC_6H_5$.
(*b*) acetanilida; $CH_3CONHC_6H_5$.
(*c*) butiranilida; $C_3H_7CONHC_6H_5$.
(*d*) benzanilida; $C_6H_5CONHC_6H_5$.
(*e*) acetato de etilo; $CH_3COOC_2H_5$.
(*f*) acetato de *n*-butilo; $CH_3COOC_4H_9$.
(*g*) benzoato de metilo; $C_6H_5COOCH_3$.
(*h*) dibenzoato de glicol; $C_6H_5COOCH_2CH_2OCOC_6H_5$.
(*i*) benzamida; $C_6H_5CONH_2$.

12. Para (*a*) y (*b*) véase la Pág. 229.
Para (*c*) y (*d*) véanse las Págs. 224-225.

CAPITULO 11

1. (*a*) Véanse las Págs. 62, 248 y 305.
(*b*) Véanse las Págs. 62, 247 y 305.
(*c*) Los nitritos de alquilo son ésteres y, a diferencia de las nitroparafinas, son hidrolizables hasta alcoholes y ácido nitroso. Los nitrocompuestos conteniendo hidrógenos *alfa* son solubles en álcali. Las series de productos de reducción obtenidos a partir de un nitrocompuesto no se pueden obtener a partir de los nitritos.

2. (*a*) Véanse las Págs. 28 y 334.
(*b*) Véanse las Págs. 247 y 334.

3. Formiato de *n*-butilo; $HCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$.
formiato de *sec*-butilo; $HCOOCH(CH_3)CH_2CH_3$.
formiato de *ter*-butilo; $HCOOC(CH_3)_3$.
formiato de isobutilo; $HCOOCH_2CH(CH_3)_2$.
acetato de *n*-propilo; $CH_3COOCH_2CH_2CH_3$.
acetato de isopropilo; $CH_3COOCH(CH_3)_2$.
propionato de etilo; $C_2H_5COOC_2H_5$.
n-butirato de metilo; $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$.
isobutirato de metilo; $(CH_3)_2CHCOOCH_3$.

4. Véanse las Págs. 249 y 250.

5. (*a*) Véase la Pág. 251.
(*b*) Véase la Pág. 252.
(*c*) Véase la Pág. 253.
(*d*) Véase la Pág. 253.
(*e*) Véase la Pág. 254.
(*f*) $C_6H_5CH = CHCOOC_2H_5$, cinamato de etilo.
(*g*) $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$, benzoilacetato de etilo.

6. (*a*) Véase la Pág. 257.
(*b*) Véase la Pág. 258.
(*c*) Glicerina y alcohol octadecílico. Véase la Pág. 258.
(*d*) Acido esteárico + NaCl.
(*e*) Véase la Pág. 259.

7. Formiato de metilo; $HCOOCH_3$.

8. Propionato de *sec*-butilo; $C_2H_5COOCH(CH_3)C_2H_5$.

9. $(CH_3)_3C—CH_2—COOCH(C_2H_5)_2$.

10. Peso mol $= \dfrac{168 \times 1000}{200} = 840$. Véase la Pág. 258.

11. El peso molecular suma 718. La molécula adicionará cuatro átomos de yodo; dos en el grupo $C_{11}H_{21}$ y dos en el grupo $C_{13}H_{25}$.

$$\text{No. de sap.} = \frac{168 \times 1000}{718} = 234.$$ Véase la Pág. 258.

$$\text{No. de yodo} = \frac{4 \times 126.92 \times 100}{718} = 70.7.$$ Véase la Pág. 218.

12. Véase la Pág. 259.

13. Benzoato de bencilo; $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$.

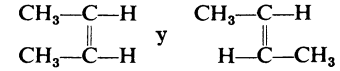
14. (*a*) salicilato de metilo; $C_6H_4(OH)COOCH_3$.
(*b*) acetato de fenilo; $CH_3COOC_6H_5$.
(*c*) dipropionato glicólico; $C_2H_5COOCH_2CH_2OOCC_2H_5$.
(*d*) triacetato de glicerilo; $C_3H_5(OOCCH_3)_3$.
(*e*) ftalato de dibutilo; $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$.
(*f*) succinato de dimetilo; $CH_3OOCCH_2CH_2COOCH_3$.

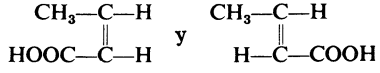
15. La mezcla de grasas contiene media mol de cada una de las tres grasas individuales, de donde el rendimiento de glicerina será 1.5 moles (138 g). La mezcla de jabón contendrá 1.5 moles de estearato de sodio (459 g peso seco), 1.5 moles de oleato de sodio (450 g, peso seco), y 1.5 moles de palmitato de sodio (417 g, peso seco), haciendo un total de 1 326 g (peso seco) del jabón o 1 894 g en barras conteniendo 30% de humedad.

CAPITULO 12

1. (*a*) Véase la Pág. 267.
(*b*) Véase la Pág. 270.
(*c*) Véase la Pág. 272.
(*d*) Véase la Pág. 281.
(*e*) Véase la Pág. 284.
(*f*) Véase la Pág. 281.
(*g*) Véase la Pág. 266.

2. Son posibles isómeros *cis* y *trans* para los compuestos b, c, d, e.

3. Sí.


4. Sí.


5. Véase la Pág. 280.

6. Véase la Pág. 281.

7. Es posible que muestren actividad óptica los compuestos a, c, d, f, g, h, j.

8. Los compuestos c y j pueden existir en configuraciones *meso*. Aunque el compuesto d tiene dos centros de asimetría, no tiene forma *meso*, porque los grupos unidos al átomo de carbono asimétrico son diferentes.

9. $C_2H_5—CH(CH_3)—CH_2CH_2CH_2CH_3$
$C_2H_5—CH(CH_3)—CH(CH_3)—CH_2CH_3$
$C_2H_5—CH(CH_3)—CH(CH_3)_3$
$C_2H_5—CH(CH_3)—CH_2—CH(CH_3)_2$
$CH_3CH_2CH_2—CH(CH_3)—CH(CH_3)_2$

10. (*a*) Sí. Los isómeros D y L.
(*b*) No. La asimetría se pierde por oxidación.
(*c*) Sí. El carbono ceto se convierte en carbono carbinol y un centro de asimetría.
(*d*) Sí. El alcohol puede ser racémico.

11. El doble enlace con sus grupos unidos permite la existencia de isómeros *cis* y *trans* y la asimetría alrededor del carbono carbinol permite los isómeros D y L.

12. (*a*) Los isómeros *cis* y *trans* de este ácido son comparables al ácido maleico y fumárico. El isómero *cis* forma un anhídrido cíclico cuando se calienta con un agente deshidratante moderado.
(*b*) El isómero *cis* forma un éster cíclico (lactona) conocida como cumarina.

CAPITULO 13

1. Véase la Pág. 295.

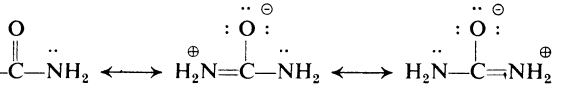
2. (*a*) Véase la Pág. 294.
(*b*) Véase la Pág. 295.
(*c*) Véase la Pág. 297.
(*d*) Véase la Pág. 296.
(*e*) Véase la Pág. 296.
(*f*) Véase la Pág. 296.

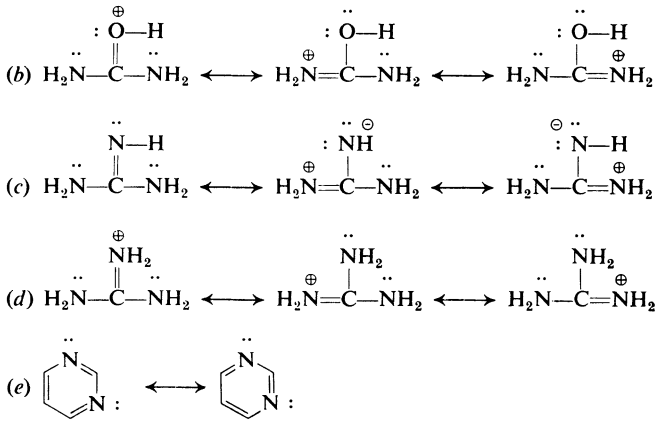
3. (*a*) Véase la Pág. 291.
(*b*) Véase la Pág. 291.
(*c*) Véase la Pág. 292.
(*d*) Véase la Pág. 292.
(*e*) Véase la Pág. 293.

4. 9.96 g/lt.

5. 63.2 ml.

6. 66.7 ml.

7. (*a*) 



CAPITULO 14

1. Aminas primarias: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ (pentanamina-1), $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CH_3$ (pentanamina-2), $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_2CH_3$ (pentanamina-3), $H_2NCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ (2-metil-butanamina-1), $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2NH_2$ (3-metil-butanamina-1), $CH_3CH(CH_3)CH(NH_2)CH_3$ (3-metil-butanamina-2), $CH_3C(NH_2)(CH_3)CH_2CH_3$ (2-metil-butanamina-2), $CH_3C(CH_3)_2CH_2NH_2$ (2,2-dimetil-propanamina-1).

   Aminas secundarias: $CH_3CH_2CH_2CH_2NHCH_3$ (metil-*n*-butilamina), $CH_3CH_2CH(CH_3)NHCH_3$ (metil-*sec*-butilamina), $CH_3C(CH_3)_2NHCH_3$ (metil-*ter*-butilamina), $CH_3CH(CH_3)CH_2NHCH_3$ (metilisobutilamina), $CH_3CH_2CH_2NHCH_2CH_3$ (etil-*n*-propilamina), $CH_3CH(CH_3)NHCH_2CH_3$ (etilisopropilamina).

   Aminas terciarias: $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_3$ (dimetil-*n*-propilamina), $(CH_3)_2NCH(CH_3)_2$ (dimetilisopropilamina), $CH_3N(CH_2CH_3)_2$ (metildietilamina).

2. (*a*) $CH_3CH_2CONH_2 + Br_2 + 4\,NaOH \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + Na_2CO_3 + 2\,NaBr + 2\,H_2O$

   (*b*) $CH_3CH_2CONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2NH_2$

   (*c*) Véase la Pág. 310.

   (*d*) $CH_3CH_2CH_2CN + 2\,H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

   (*e*) Véase la Pág. 310.

3. (*a*) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Zn+NH_4Cl} C_6H_5NHOH$

   (*b*) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Zn+NaOH+CH_3OH} C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5$

   (*c*) $C_6H_5NHOH \xrightarrow{Na_2Cr_2O_7+H_2SO_4} C_6H_5{-}N{=}O$

   (*d*) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Na_3AsO_3} C_6H_5{-}\overset{O^-}{\underset{|}{\overset{|}{N^+}}}{=}N{-}C_6H_5$

4. $\frac{0.25}{59} \times 22\,400 = 95$ ml.

5. (*a*) $0.02 \times 73 = 1.46$ g.

(*b*) $0.02 \times \frac{60}{2} = 0.60$ g.

(*c*) $0.02 \times 61 = 1.22$ g.

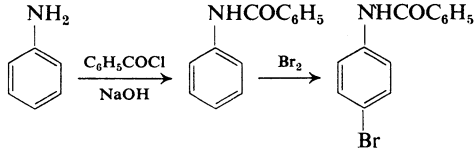
(*d*) $0.02 \times 149 = 2.98$ g.

6. Véase la Pág. 245.

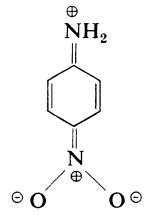
7. Véase la Pág. 320.

8. $\frac{50}{78} \times 0.9 \times 0.85 \times 168 = 82.5$ g.

9. (*a*) Véase la Pág. 321.
(*b*) Véanse las Págs. 322 y 324.
(*c*) Véase la Pág. 324.
(*d*)



10. (*a*) Véase la Pág. 313.
(*b*) Como las aminas alifáticas son bases más fuertes que la anilina, entran en una mayor coasociación con las moléculas de agua a través de los enlaces de hidrógeno. Esto aumenta la solubilidad en el agua de las aminas alifáticas.
(*c*) Hay una importante interacción de resonancia entre los grupos amino y nitro de la *p*-nitroanilina como se observa en la estructura contribuyente:



Debido a la contribución de esta estructura al estado de la molécula, hay una mayor pérdida de energía de resonancia cuando se convierte la *p*-nitroanilina en su ácido conjugado que cuando la anilina se convierte en el ion anilinio. De donde la *p*-nitroanilina es una base más débil que la anilina, la cual de por sí no es una base fuerte como se explicó en la Pág. 313.
(*d*) La bencilamina es una amina alifática mientras que la *p*-toluidina es una amina aromática.

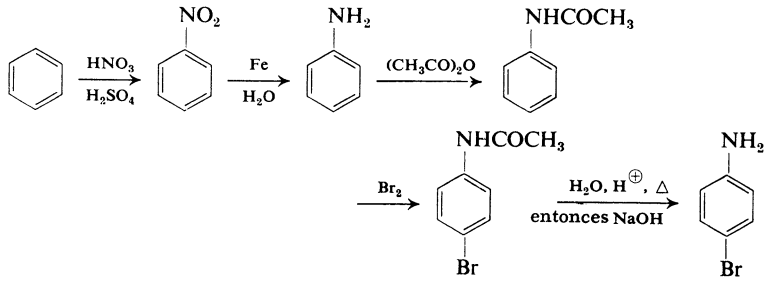
11. (*a*) Véase la Pág. 322.
(*b*) Ver respuesta a la pregunta 9(*d*).
(*c*) Véase la Pág. 314.

12. (*a*) La *o*-toluidina formará una sal de diazonio cuando se trata con $NaNO_2 + H_2SO_4$ diluido a 0°C y esta sal desprenderá nitrógeno cuan-

do la temperatura se eleva a 40-50°C. La monometilanilina formará un derivado nitroso insoluble al tratarse con $NaNO_2$ y un ácido mineral a 0°C. La prueba de Hinsberg (Pág. 315) y la prueba del isonitrilo (Pág. 317) también pueden usarse para distinguir entre las dos aminas.

(*b*) La *o*-toluidina forma una solución estable al convertirse a 0°C en sal de diazonio, mientras la bencilamina desprende nitrógeno al tratarse con ácido nitroso aún a 0°C.

(*c*) Prueba de Hinsberg (Pág. 315) o use el ácido nitroso (Pág. 316).

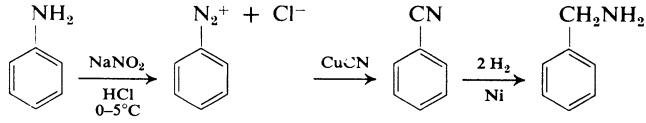
13. (*a*) 

(*b*) Ver (*a*) y Pág. 322.

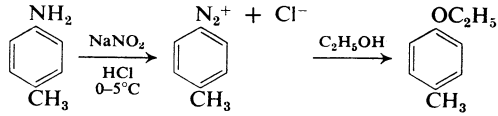
(*c*) Ver (*a*) y Pág. 318.

(*d*) Si se nitra la anilina en una solución fuertemente ácida la sustancia que se está nitrando es actualmente el ion anilinio. A diferencia del grupo —NH_2, el grupo —NH_3^+ orienta a *meta*. También, puede reducirse un grupo nitro del *m*-dinitrobenceno mediante el uso del NH_4SH.

(*e*) Prepare la anilina como en (*a*) luego:



14. (*a*) Bromación de anilina (Pág. 321). en seguida desaminación (Pág. 327).

(*b*) 

(*c*) Prepare benzonitrilo como se muestra en la Pág. 279.

$$C_6H_5CN \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} C_6H_5COOH$$

(*d*) Véase la Pág. 327.

(*e*) Véase la Pág. 326.

15. (*a*) Véase la Pág. 327.

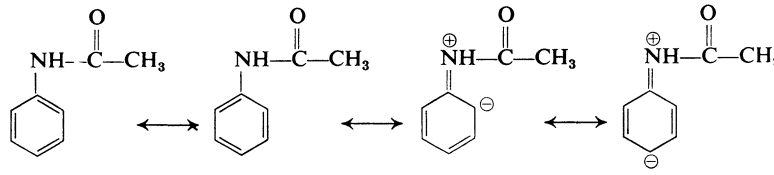
(*b*) Véase la Pág. 325.

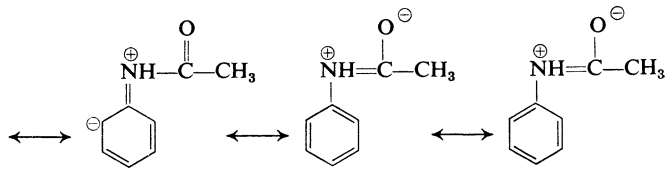
(*c*) Véase la Pág. 327.

16. 2,5-dibromoanilina.

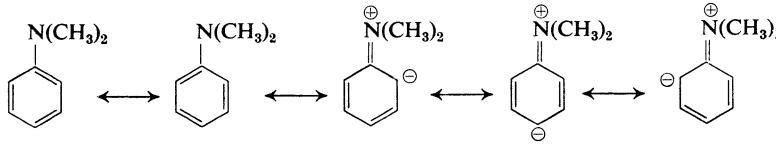
17. (*a*) Véase la Pág. 298.
(*b*) Véase la Pág. 325.

(*c*)





(*d*)



18. 0.00085 *M* (8.5×10^{-4} *M*)

19. 3.25, 9.27

20. Véase la Pág. 318.

21. (*a*) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{HBr} CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{un gran exceso}]{NH_3} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{Na_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{PCl_3} CH_3CH_2CH_2COCl \xrightarrow{NH_3} CH_3CH_2CH_2CONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

(*b*) $CH_3CH_2CH_2CONH_2 \xrightarrow[Br_2]{NaOH} CH_3CH_2CH_2NH_2$ (preparado como en (*a*))

(*c*) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{NaCN} CH_3CH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow[Ni]{2\,H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ (preparado como en (*a*))

22. (*a*) Véase la Pág. 323.
(*b*) Véase la Pág. 323.
(*c*) Véase la Pág. 324.
(*d*) Véase la Pág. 322.
(*e*) Véase la Pág. 322.
(*f*) Véase la Pág. 322.
(*g*) Véase la Pág. 297.

CAPITULO 15

1. Véanse las Págs. 333 y 335.

2. Véase la Pág. 336.

3. Véase la Pág. 334.
4. Véase la Pág. 335.
5. Véanse las Págs. 334, 335, 337 y 338.
6. Véase la Pág. 335.
7. Véase la Pág. 335.
8. Véase la Pág. 337.
9. Primero se sulfonó la mezcla de xilenos isómeros. Por hidrólisis de la mezcla de ácidos sulfónicos con vapor, primero se forma el *m*-xileno, pudiendo recogerse en la primera porción de destilado con vapor.

CAPITULO 16

1. (*a*) $CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{dil. NaOH}} CH_3COCH_2COONa \xrightarrow[\Delta]{HCl} CH_3COCH_3$

(*b*) $CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3COCH(Na)COOC_2H_5 \xrightarrow{CH_2CH_3I}$

$CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{dil. NaOH}} CH_3COCH(C_2H_5)COONa$

$\xrightarrow[\Delta]{HCl} CH_3COCH_2CH_2CH_3$

(*c*) $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5 \xrightarrow[(2)\ CH_3I]{(1)\ NaOC_2H_5}$

$CH_3COC(CH_3)(C_2H_5)COOC_2H_5 \xrightarrow[(2)\ H^+,\ \Delta]{(1)\ \text{dil. NaOH}} CH_3COCHCH_2CH_3$ (CH$_3$ sobre el CH)

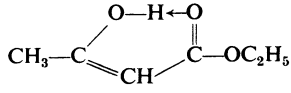
2. (*a*) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}CH_2CH_3$

(*b*) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2COOC_4H_9 \rightleftharpoons CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CHCOOC_4H_9$

(*c*) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \rightleftharpoons CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

(*d*) $C_2H_5O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5O\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$

3. Véase la Pág. 342.
4. Véase la Pág. 343.
5. Véanse las Págs. 221, 344, 345 y 346.
6. La forma enólica del acetoacetato de etilo puede formar un quelato (Gr. *chele*, pinzas. Note la similitud con las pinzas cerradas de una jaiba), como resultado de un enlace de hidrógeno intramolecular.



La formación del quelato favorece el desplazamiento de la estructura ceto a la enólica. En presencia del agua o alcohol la quelación de la forma enólica está inhibida, debido a la coasociación del éster y agua (o alcohol).

CAPITULO 17

1. Véanse las Págs. 352 y 353.

2. (*a*) Véase la Pág. 354.
   (*b*) Véase la Pág. 357.
   (*c*) $CH_3CHNH_2COOH + HNO_2 \longrightarrow CH_3CHOHCOOH + N_2 + H_2O$
   (*d*) Véase la Pág. 357.
   (*e*) Véase la Pág. 356.
   (*f*) Véase la Pág. 356.
   (*g*) Véase la Pág. 358.
   (*h*) Véase la Pág. 358.

3. (*a*) Véase la Pág. 358.
   (*b*) Véase la Pág. 356.
   (*c*) Véase la Pág. 356.

4. (*a*) $H_2NCH_2CO—NHCHCO—NHCH(CH_3)COOH$
   $\quad\quad\quad\quad |$
   $\quad\quad\quad\quad CH_2—C_6H_4OH$

   (*b*) $HOC_6H_4CH_2CH(NH_2)CO—NHCH_2CO—NHCH(CH_3)COOH$

   (*c*) $CH_3CH(NH_2)CO—NHCH_2CO—NHCHCOOH$
   $\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$
   $\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_2—C_6H_4OH$

   Ninguno es idéntico con cualquiera de los otros, aunque todos dan los mismos productos por hidrólisis.

5. Véase la Pág. 361.

6. (*a*) Una mol (22.4 1. T.P.N.). Antes de la hidrólisis sólo el grupo amino terminal desprenderá nitrógeno.
   (*b*) Tres moles. Después de la hidrólisis cada unidad tiene un grupo amino libre.

7. La formación del ácido láctico muestra que el grupo amino de la unidad de alanina deberá ser terminal. De donde el dipéptido es alanilglicina.

8. (*a*) Tiroxina.
   (*b*) cisteína o cistina.
   (*c*) tirosina o triptófano.
   (*d*) triptófano.

9. A pH 7 el ácido glutámico se convierte en un anión y la lisina en un catión.

CAPITULO 18

1. (*a*) Véase la Pág. 368.
   (*b*) Véase la Pág. 368.
   (*c*) Véase la Pág. 368.
   (*d*) Véase la Pág. 380.
   (*e*) Véase la Pág. 380.
   (*f*) Véase la Pág. 381.
   (*g*) Véase la Pág. 377.
   (*h*) Véase la Pág. 377.
   (*i*) Véase la Pág. 377.
   (*j*) Véase la Pág. 385.

2. (*a*) Véase la Pág. 369. (*b*) Véase la Pág. 375.
(*c*) Véase la Pág. 374. (*d*) Véase la Pág. 381.
(*e*) Véase la Pág. 374. (*f*) Véase la Pág. 374.

3. Véase la Pág. 370.

4. No. En cada caso la composición porcentual sólo muestra que la fórmula es $(CH_2O)_n$.

5. El número de estereoisómeros es 8 (2^3), porque los dos grupos finales son diferentes. Cuando ambos grupos finales se convierten en COOH, el número de estereoisómeros es sólo cuatro.

6. La D(−)-eritrosa da ácido *meso*-tartárico; la D(−)-treosa da el ácido L(+)-tartárico.

7. Sería la L(+)-eritrosa, una imagen especular de la D(−)-eritrosa mostrada en el Cuadro 13, Pág. 373.

8. Cinco. De aquí sean 32(2^5) isómeros.

9. Alosa y galactosa.

10. Véase la Pág. 375.

11. Para comparar estos compuestos véase la Pág. 191. Los acetales se hidrolizan más fácilmente en solución ácida que básica (véase la Pág. 191).

12. (*a*) D(+)-glucosa y D(−)-fructosa. (*b*) Dos moles de D(+)-glucosa
(*c*) D(+)-glucosa y D(+)-galactosa. (*d*) D(+) glucosa.
(*e*) D(+)glucosa. (*f*) D(+) glucosa.

13. La ganancia en el peso molecular es 336 (42 × 8), de aquí que los ocho grupos oxhidrilo, como se muestra en la fórmula, fueron acetilados. Véase la Pág. 160.

14. Véase la Pág. 385.

15. Véase la Pág. 384.

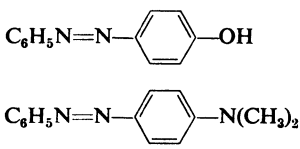
CAPITULO 19

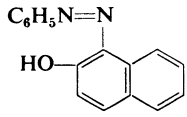
1. Véanse las Págs. 390 y 392.

2. Véase la Pág. 390.

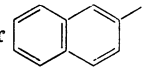
3. Véanse las Págs. 389, 391 y 393.

4. Véanse las Págs. 390, 391 y 394.

5. (*a*) 

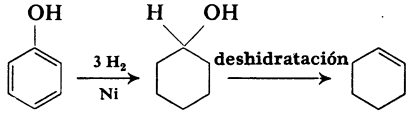


(*b*) Como arriba. Sustituya C_6H_5 por CH_3—

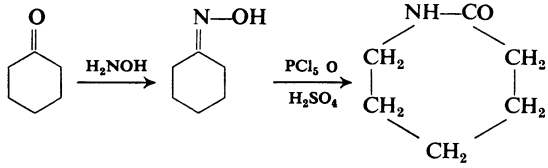
(c) Como arriba. Sustituya C_6H_5 por 

CAPITULO 20

1. (*a*) Véase la Pág. 397.

(*b*) 

(*c*) y (*d*) Véase la Pág. 229.

(*e*) 

2. Ver Cuadro en la Pág. 154, las diferencias usuales entre los alcoholes y los fenoles.

3. (*a*) La anilina, pero no la ciclohexilamina, es diazoable.
   (*b*) La ciclohexilamina es la base más fuerte.
   (*c*) La ciclohexilamina tiene la mayor solubilidad en el agua.

4. (*a*) Véase la Pág. 271.
   (*b*) Véase la Pág. 287.

5. Ver fórmulas en las Págs. 399 y 400.

6. (*a*) Véase la Pág. 399.
   (*b*) Véase la Pág. 399.
   (*c*) Véase la Pág. 400.
   (*d*) Véase la Pág. 400.

7. Las ecuaciones se dan en la Pág. 401. El pineno tiene un átomo de carbono disimétrico, el borneol tres y el alcanfor dos.

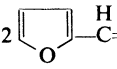
8. Tres en cada compuesto.

9. Véase la Pág. 402.

10. Véanse las Págs. 403, 404 y 405.

CAPITULO 21

1. Véase la Pág. 411.

2. (*a*)  + KOH ⟶ (C_4H_3O)—CH_2OH + (C_4H_3O)—COOK
   Alcohol furfurílico Furoato pot.
   (*b*) El producto es, (C_4H_3O)—CH=N—NHC_6H_5.
   (*c*) El producto es furoína, (C_4H_3O)—CHOH—CO—(C_4H_3O).
   (*d*) El producto es (C_4H_3O)—CH=CH—COOEt.

3. Ver ejemplos en este capítuio.

4. (*a*) purina (imidazol y pirimidina condensados).
   (*b*) pirimidina.
   (*c*) tiazol.
   (*d*) tiazol y pirimidina.
   (*e*) purina.
   (*f*) pirrol y piridina.
   (*g*) piridina.
   (*h*) piperidina (hexahidropiridina).
   (*i*) pirrol y piridina condensados.
   (*j*) quinolina. El anillo puente de piridina se conoce como "quinuclidina".
   (*k*) Una unidad de indol constituye una parte de la molécula (Pág. 416). La porción central de la molécula tiene una unidad de isoquinolina.
   (*l*) imidazol.

5. Ver los productos de oxidación en la Pág. 413.

6. (*a*) terciario.
   (*b*) terciario.
   (*c*) primario y terciario. El grupo de amina primaria puede acetilarse.
   (*d*) terciario.

7. Véase la Pág. 413. El anillo de piridina parece ser más estable.

Indice

— A —

Aceite de Gaulteria, 213
Aceites, 256
  secantes, 261
Acetaldehído, 78, 191t
  amoniaco, 189
  cianhidrina, 188
  del acetileno, 84
  forma enol, 177
  preparación, 181
  reacciones, 187
  semicarbazona, 192
  tautomería, 84, 177
Acetaldoxima, 191
Acetamida, 235t, 237 (*véase también* Amidas)
Acetanilida, 317
  bromación, 323
  nitración, 320, 323
Acético, anhídrido, 235, 236
  del cetena, 204
Acetilación, 241
  de anilina, 241
  de compuestos oxhidrilo, 240
Acetilcolina, 323
Acetileno, 69, 72, 80
  hidración, 84
  orbitales, 279
  oxidación, 78
  polimerización, 84
  reacciones de adición del, 80, 82
  tetrabromuro, 80
Acetilo, cloruro de, 234, 235t
  como un agente acetilante, 241
Acetilsalicílico, ácido, 221 (*véase también* Aspirina)
Acetoacético, éster (*véase* Acetoacetato de Etilo)
Acetobromoamida, 311
Acetofenona, 177, 186t
  preparación, 181
Acetona, 78, 141, 176, 186
  del acetato de calcio, 181
  fenilhidrazona, 192
  forma enol, 178
  preparación, 141, 149
  tautomería, 177
Acido, amidas (*véase* Amidas)
  anhídrido de, 233
  cloruros de, 233
  como agentes acilantes, 241
  fórmulas electrónicas, 238
  identificación, 242
  nomenclatura, 234
  preparación, 234
  propiedades físicas, 235
  reacciones químicas, 239
  reducción, 181
Acido acético, 209, 216t
  del acetileno, 212
  del vinagre, 213
Acido 2,4-dinitrobenzoico,
Acidos, derivados de, 233, 247
  interrelación, 242
  (véase Acidos carboxílicos, sulfónicos, ácidos individuales)
Acidos y bases: Arrhenius, concepto de, 33
  Brönsted, concepto de, 34
  Lewis, concepto de, 35
  relación hacia agentes oxidantes y reductores, 35
Acilación por la reacción de Friedel y Crafts, 181
  (*véase también* Acetilación)
Acrilonitrilo, 84
Acrodextrina, 383
Acroleína, 186t
ACTH, 364
Activación del anillo del benceno, 108
Actividad óptica, 282, 284
Adenina, 299

Adenosina, monofosfato de, 361
Adición, reacciones de:
Aldehídos y cetonas, 187
alquenos y alquinos, 79
con pérdida de agua, 189
tipo-1-2, 86
tipo-1-4, 86
Adípico, ácido, 224t
preparación, 229
Adrenocortiocotrópica, hormona (*véase* ACTH)
Agar-agar, 386
Agua, asociación del, 32
Agua dura, 259
Alanina, 352, 354t
Albúmina, aminoácidos de la, 354
Alcaloides, 414
Alcanfor, 401
preparación partiendo del pineno, 401
Alcanfores, 398
Alcanos, 41 y sigs.
halogenación, 59
isomería, 47
localización, 54
naturaleza general, 42
nitración, 62
nomenclatura, 51
oxidación, 59
pirólisis, 62
preparación, 55
propiedades físicas, 57
químicas, 58
Alcohol absoluto, 28
Alcoholes, 137
alifáticos, 142t
aromáticos, 142t
clasificación y nomenclatura, 138
como ácidos, 144
como bases, 145
comparados con fenoles, 154
constantes físicas, 142
conversión de primarios a secundarios o terciarios, 148
deshidratación, 72, 73
distribución de los aldehídos, 199
estructura electrónica, 143
insaturados, 154
oxidación, 148, 179
polioxhidrílicos, 156, 159
preparación, 139
por la reacción Grignard, 140
propiedades físicas, 142
reacciones con ácidos, 116, 145
reacciones con haluros fosforosos, 117, 147
toxicidad, 154
Aldehidato de amoniaco, 188
Aldehídos, 172
aromáticos, 186t
fórmulas electrónicas, 183
nomenclatura, 175
oxidación, 197
polimerización, 202
preparación, 148, 178
propiedades físicas, 184, 186
reacciones, 185
de adición, 187
de sustitución, 203
reducción, 199
Aldohexosa, 368
Aldol, 194
Aldólica, condensación:
acetaldehído, 193
acetona, 196
propionaldehído, 194
Aldopentosa, 368
Aldosas, reacción configuracional con los gliceraldehídos, 373
Algodón pólvora (*véase* Trinitrato de celulosa)
Alicíclicos, compuestos, 397
Alifáticos, compuestos, 16
Alilcarbonio, ion, 127
Alílico, alcohol, 154
éter, 169t
Alilo, cloruro de, 127
sulfuro de, 334
Alilo isotiocianato, 335
Alizarina, 395
Almidón, 382
fermentación, 140
hidrólisis, 26
Alosa, 373t
Alquenos, 69 y sigs.
alquilación, 82
estructura electrónica, 76
hidratación, 139
nomenclatura, 70
preparación, 72
reacciones, 77
resinas alquídicas, 230
alquilación, 82
mecanismo, 104

Alquilo, haluros de, 115
hidrólisis, 139
mecanismo de reacciones, 121
polaridad, 118
reacciones, 124
reducción, 56, 57
usos, 125
Alquinos, 69 y sigs.
acidez, 92
nomenclatura, 70, 72
preparación, 74
reacciones, 77
Altrosa, 373t
Alúmina, como un agente deshidratante, 74
Aluminio, como un agente reductor, isopropóxido de, 201
Amidas, 233
deshidratación, 245
fórmulas electrónicas, 238
preparación, 237
propiedades físicas, 237
químicas, 244
reducción, 312
Amil mercaptano, 334
Amílico, alcohol, 140, 142t
éter, 169t
n-Amilo, acetato de, 252t
nitrato de, 248
Amilodextrina, 383
Aminas, 307
acción del ácido nitroso sobre, 316
acilación, 317
alquilación, 318
clases, 308
constantes de ionización, 311t, 313
derivados biológicamente importantes, 323
estructura electrónica, 312
fórmulas y nomenclaturas, 308
naturaleza alcalina, 313
preparación, 308
propiedades físicas, 312
pruebas cualitativas para, 314
sales, 314
titulación, 314
Amino, protección de grupo, 322
Aminoacético, ácido (*véase* Glicina)
Aminoácidos, 351
acción amortiguadora, 356
aislamiento a partir de hidrolizados de proteínas, 353
esencial, 351
síntesis, 354
p-Aminoazobenceno, 328
p-Aminobenzoato de etilo, 222
o-Aminobenzoico, ácido (*véase* ácido Antranílico)
p-Aminobenzoico, ácido, 222
1-Aminometilnaftaleno, 309
2-Aminopiridina, 412
2-Aminotiazol, 412
Amital, 298
Amonolisis: anhídridos de ácido, 240
cloruros de ácido, 241
ésteres, 253
Androsterona, 406
Anestesina, 222
Anetol, 173, 183
Angstrom, unidad, 21
Anilina, 307, 311t
arsonación, 322
bromación, 322
estructuras de resonancia, 313
oxidación, hasta quinona, 206
preparación, 310
proceso Dow para producirla, 310
prueba de isonitrilo para, 131
sulfonación, 322
Anilinio, cloruro de, 314
Anisaldehído, 183, 186t
Anisol, 165, 169t
Antibióticos, 406
"Anti-detonantes", agentes, 65
Antípodos ópticos, 282, 285
Antraceno, 403
Antranílico, ácido, 211, 216t
Antraquinona, 205
Arabana, 369t
Arabinosa, 368, 373t
Arabitol, 160
Arginina, 353, 354t
Aromáticos, alcoholes, 142t
compuestos, 16
fuentes de, 109
Arsanílico, ácido, 322
Arsénico en preparación de Lewisite, tricloruro de, 85
Arsfenamina, 325
Arrhenius, Svante August, 33
concepto de ácidos y bases, 33
Ascórbico, ácido (*véase* Vitamina C)
Asimetría de moléculas, 282
Asociación, (*véase* Asociación Molecular)

Asparagina, 360
Aspártico, ácido, 353, 354t
Aspirina, 222
Atómica, estructura, 17
Aureomicina, 406
Autooxidación y reducción, 201
Auxocromo, 390
Axiales, posiciones, 273
Azelaico, ácido, 224t
Azobenceno, 306
Azoicos, colorantes, 389
Azufre, compuestos de, 333
  en petróleo, 64

— B —

Baeyer, Adolph von, 397
  prueba de insaturación, 77
  teoría de la tensión, 270
Barbital, 298
Barbituratos, 297
Barbitúrico, ácido, 297
Base leuco, 392
Bases:
  concepto de Arrhenius, 33
    de Brönsted, 33
    de Lewis, 35
Basorina, 386
Beckmann, Ernst, 233n
Bencenazo-*p*-cresol, 390
Bencenazofenol, 391
Bencenazorresorcinol, 391
Bencendiozonio, cloruro de, 316
  estructura, 326
Benceno, 93, 112t
  acetileno, 84
  derivados del, 98
  energía de resonancia, 97
  estructura, 94
  fuentes, 109
  halogenación, 101
  hidrogenación, 101
  homólogos del, 110
  mecanismo de sustitución en, 104
  nitración, 101
  orbitales, 279
  orientación en derivados, 102
  oxidación, 100
  pirólisis, 101
  productos de sustitución, 99
  propiedades químicas, 100
  reacciones, 111
  resonancia, 95
  sulfonación, 101
Benceno anillo,
  activación, 108
  desactivación, 108
Bencensulfonamida, 315, 336
Bencensulfónico, ácido, 102, 336
  función alcalina, 140
  reacciones de, 338
Bencensulfonilo, cloruro de, 337
Bencidina, 309
  tetraazoación, 367
Bencílico, alcohol, 137, 142t, 202
Bencilo, cloruro de, 127, 129t
Benedict, Stanley R., 197n
Benzal, cloruro de, 129t
  hidrólisis, 180
  preparación, 112
Benzalanilina, 192
Benzaldehído, 177, 186t
  auto-oxidación y reducción, 202
  bisulfito, 188
  cianhidrina, 188
  estructuras contribuyentes, 150
  fenilhidrazona del, 192
  preparación, 180
  reacciones de condensación, 196, 197
Benzamida, 235t
Benzanilida, 317
Benzedrina, 326
Benzilcarbonio, ion, 127
Benzofenona, 177, 186t
  preparación, 181
Benzofenona, dicloruro, 181
Benzoico, ácido, 99, 209, 210, 216
  anhídrido, 235t
  preparación, 237
  solubilidad, 221
  valor pH de la solución saturada, 221
Benzoilglicina, 357
Benzoílo, cloruro de, 234, 235
  estructura electrónica, 244
  preparación, 244
Benzoinica, condensación, 197
Benzonitrilo, preparación a partir de sales de bencendiazonio, 329
Benzopirrol (*véase* Indol)
o-Benzoquinona, 205
p-Benzoquinona, 205
  preparación, 205
Benzotricloruro, hidrólisis, 212

Bifenilo (*véase* Difenilo)
Biliares, ácidos, 404
Biot, Jean Baptiste, 289n
Biuret, 297
  reacción de, 363
Borneol, 402
Bornilo, acetato de, 402
  cloruro de, 402
Boro, trifluoruro de, 35
Bouveault-blanc, reducción de, 259
Bromación: aromática, mecanismo de, 105
  del benceno, 101
Bromoacetona, 186t
p-Bromoanilina, 99
Bromobenceno, 98, 101, 129t
m-Bromobenzoico, ácido, 220
1-Bromobutano, 116
2-Bromobutano, 116
Bromoformo, 129t
2-Bromo-2-metilbutano (*véase* Bromuro de, *sec*-Butilo)
1-Bromo-2-metilpropano (*véase* Bromuro de Isobutilo)
Bromonio, ion, 79
1-Bromopropano, 116
2-Bromopropano, 116
2-Bromopropeno, 82
m-Bromotolueno, 329
o-Bromotolueno, 99
Buna S, hule, 89
Burbujas, torre de, 27
Butadieno-1, 3, 69, 86, 89
Butanamida, 235t
2-Butanamina (*véase* *sec*-Butilamina)
Butano: arreglo de los átomos en, 47
  constantes físicas, 39
  deshidrogenación, 89
Butanodioico, ácido, 224t
Butanoico, ácido, 210
  anhídrido, 235t
Butanoílo, cloruro de, 234, 235t
Butanol-1, 138
Butanol-2, 138
Butanona, 177
Buteno-1, 70, 72
  deshidrogenación, 89
Buteno-1, ozónido del, 78
Buteno-2, 70, 72
  isómeros *cis* y *trans*, 280
Butenodioico, ácido, 280
Butenol-2, 195
Butesin, 222
sec-Butilamina, 309
ter-Butilamina, 309
ter-Butilcarbinol (*véase* Alcohol Neopentílico)
α-Butileno, 70
β-Butileno, 70
n-Butílico, alcohol, 138
  éter, 169t
sec-Butílico, alcohol, 138
ter-Butílico, alcohol, 139
Butilmercaptano, 334
Butilo, *p*-aminobenzoato de, 222
n-Butilo, acetato de, 252t
  bromuro de, 116
  cloruro de, 129t
  formato de, 252t
sec-Butilo, acetato de, 252t
  bromuro de, 116
  cloruro de, 116, 129t
sec-Butilo, cloruro de, 116, 129t
ter-Butilo, acetato de, 252t
  bromuro de, 116
  cloruro de, 129t
Butino-1, 70, 72
Butino-2, 70, 72
n-Butiraldehído, 186t
  tautomería, 178
n-Butiramida, 235t
n-Butírico, ácido, 210, 216t
  anhídrido, 235t
n-Butirilo, cloruro de, 234, 235t

— C —

Cadaverina, 358
Cadena, portadores de, 60
  reacción en, 60
Cafeína, 300
Cálcica, cianamida, 293
Calciferol, 404
Calcio, carburo de, 75
  jabones de, 259
Cannizzaro, reacción de, 202
Cáprico, ácido, 216t
Caprílico, ácido, 216t
Caproico, ácido, 216t
δ-caprolactona, 344
Carbámico, inestabilidad del ácido, 294
Carbamida (*véase* Urea)
Carbinol, base, 392
  grupo, 138

Carbohidratos, 367
clasificación, 368, 369
configuración, 370
definición, 367
Carbonato de monoetilo, inestabilidad del, 294
Carbónico, ácido, 223
derivados, 293
Carbonilo, cloruro de (*véase* Fosgeno)
Carbono, análisis para, 29
tetrahedro del, 44
tetravalencia, 21
Carboxílicos,
ácidos, 209
alifáticos, 209
aromáticos, 209
constante de ionización, 215
fórmulas y nomenclatura, 210
naturaleza electrónica, 215
preparación, 211
propiedades físicas, 214
reacciones, 217
síntesis de, a partir del malonato de dietilo, 227
valor de pKa para, 215
Carboxilo, grupo, 209
β-Caroteno, 90
Caseína, aminoácidos de la, 354
plásticos de, 365
Catecol, 161
Celanesa, fibra de la, 385
Celobiosa, 369t
Celosolve, 157
acetato de, 157
Celulosa, 384
derivados químicos, 384
dinitrato de, 385
éter monometílico de la, 385
triacetato de, 385
trinitrato de, 385
xantato de, 385
Cera de abeja, 256
Ceras, 255
n-Cerílico, alcohol, 255
n-Cerótico, ácido, 255
n-Cetílico, alcohol, 255
Cetilo, palmitato de, 255
Cetohexosa, 368
Cetoles, 195
Cetona, 204
Cetonas, 175
fórmulas electrónicas, 183
nomenclatura, 175
propiedades físicas, 183, 186t
reacciones, 185, 187, 200
Cetónicos, ácidos, 347
Cianamida, 294
Ciánico, estructura del ácido, 293
Cianúrico, ácido, 296
Cíclicas, cetonas, 225
imidas, 225
Cíclicos, compuestos,
anhídridos, 225
isomería geométrica, 280
partiendo de ácidos dibásicos, 225
Cicloalcanos, 63
nomenclatura, 63
propiedades físicas, 64
Ciclobutano, 64, 270
Ciclohexadieno, 100
Ciclohexano, 64, 270
conformación, 271
Ciclohexanol: oxidación, 229
preparación partiendo del fenol, 397
Ciclohexanona, oxidación de la, 229
Ciclohexeno, 100
Cicloparafinas, (*véase* Cicloalcanos)
Ciclopentadien-1, 2-carboxílico, ácido, 281
Ciclopentano, 64, 270
Ciclopentanona, 225
Ciclopropano, 64, 270
reacciones con abertura de anillo, 398
Cimeno, hidroperóxido, 141
p-Cimeno, 113t, 400
preparación a partir del citral, 399
Cinamaldehído, 196
Cinámico, ácido, 197
descarboxilación, 223
Cinamílico, alcohol, 154
Cisteína, 352
Cistina, 352, 354t
Citral, 399
Cítrico, ácido, 346
Civetona, 271
Claisen, condensación de, 254
Ludwig, 247n
Claisen-Schmidt, condensación de, 196
Clemmensen, reducción de, 200
Cloral, 186t, 190, 204
hidrato de, 186t, 190
Cloramfenicol, 304
Cloramina-T, 338
Cloroacético, ácido, 220
Cloroacetona, 186t

Clorobenceno, 129t
hidrólosis, 140
momento dipolar, 120
preparación partiendo del cloruro de bencendiazonio, 328
2-Clorobutadieno-1, 3, 89
α-Clorobutírico, ácido, 200
Clorocarbónico, inestabilidad del ácido, 294
m-Clorofenol, 144t
o-Clorofenol, 144t
p-Clorofenol, 144t
Clorofila, 411
Cloroformo, 129t, 130, 255
oxidación, 131
prueba del insonitrilo para, 131
Cloromicetina (*véase* Cloramfenicol)
1-Cloropentano, 116
2-Cloropentano, 116, 139
3-Cloropentano, 116
Cloropicrina, 151
Cloropreno, 89
m-Clorotolueno, 118
o-Clorotolueno, 118
p-Clorotolueno, 118
Cocaína, 415
Colesterol, 403, 404
Cólico, ácido, 405
Colina, 323
Colorantes, 389
Compensación en rotación molecular: externa, 286
interna, 287
Concatenación, 42
Condensación Perkin, 196
Condensación, reacciones de; catalizadas por bases, 193
de ésteres, 253
tipo Claisen, 254
Condensadas, fórmulas estructurales, 47
Configuración de moléculas, 282
Conformación de moléculas, 266 (*véase* Conformación Molecular)
Coniina, 414
Conjugado ácido, del ácido acético, 249
Contribuyentes, estructuras (*véase* Resonancia)
Coordinados, enlaces convalentes, 19
Copulación, sales de diazonio, reacciones de, 327
Corticosterona, 405
Cortisona, 405
Coumarina, 346
Covalencia, 18
Covalentes, enlaces, 20
Cracking (pirólisis), proceso de, 62
Creatina, 300
Creatinina, 301
Cremor tártaro, 345
m-Cresol, 144t
o-Cresol, 144t
p-Cresol, 137, 142t
Cristal Violeta, 393
Cromóforo, 390
Cromógeno, 391
Crotílico, alcohol, 201
Crotonaldehído, 186t, 194
Crotónico, ácido, 343
Cumeno, 113t
hidroperóxido de, 141
Cuproso, acetiluro, 84
prueba del cloruro, 84

— D —

2, 4-D, 151
Dacrón, 230
DDT, 132
Decalina, 281
Decano, 58
Decanodioico, ácido, 224t
n-Decílico, alcohol, 142t
Desactivación del anillo bencénico, 108
Desaminación, reacciones de, 329
Descarboxilación:
del ácido acetoacético, 347
del ácido malónico, 227
parcial, 180
Deshidratación del alcohol etílico, 38
Deshidrogenación de alcoholes, 180
Desnaturalizado, alcohol, 28
Desoxirribosa, 360
Detergentes, 259
Dextrina, 383
Dextro y *levo*, isómeros, 284
Diacetona, alcohol, 195
Diaminas, uso en el Nylon de, 230
Diaminopurina, 299
Diastereoisómeros, 288
Diazo compuestos, 326
Diazoación, 326
Diazoamino, compuestos, 327
Diazoaminobenceno, 327
Diazonio, sales de, copulación con aminas terciarias, 328

copulación con fenoles, 327
desaminación, 329
reacciones de desplazamiento, 329
usos en síntesis, 329
Dibásicos, ácidos, 222
polímeros de, 229
Dibenzilo, 113t
o-Dibromobenceno, 99
2, 3-Dibromobutanoico, ácido, 211
1, 4-Dibromobuteno-2, 86
3, 4-Dibromobuteno-1, 86
α, β-Dibromobutiraldehído, 176
α,β-Dibromobutírico, ácido, 211
1,4-Dibromociclohexano, 274
1,1-Dibromoetano, 80
1,2-Dibromoetileno, 80
1,2-Dibromopropano, 74
2,2-Dibromopropano, 82
1,3-Dibromopropano, 270
2,3-Dibromotanol, 176
3,5-Dibromotolueno, 329
Dicarboxílicos, ácidos, 222
propiedades físicas, 224
Dicetopiperazina, 356
Dicloroacético, ácido, 220
Dicloroamina-*T*, 338
m-Diclorobenceno, 129t
o-Diclorobenceno, 129t
p-Diclorobenceno, 129t
momento dipolar, 120
Diclorodietílico, sulfuro de (*véase* Gas Mostaza)
Diclorodifeniltriclorcetano, 132
Diclorodifluormetano, 132
2,4-Diclorofenol, 139
preparación, 151
2,4-Diclorofenoxiacético, ácido, 151
Diels-Alder, reacción de, 206
Dienos, 86
Dienos conjugados, 86
Dietanolamina, 311t
preparación, 319
Dietilamina, 311t
Dietilaminoetil, *p*-aminobenzoato de, 222
Dietilamonio, yoduro de, 308
Dietilcetona, 157
Dietilenglicol, 186t
Dietílico, éter (*véase* Eter etílico)
Dietilzinc, 125
Difenilamina, 309, 311t
Difenílico, éter (*véase* Eter fenílico)
Difenilmetano, 113t
Difenilo, 101, 113t
Difenoquinona, 205
gem-Dihaluros, 180
hidrólisis, 181
preparación de alquinos a partir de, 74
Dihidrobenceno, 100
Dimerización:
del ácido acético, 214
del acetileno, 84
Dimetil cetona, 177
Dimetilacetileno (*véase* -Butino-2)
Dimetilamina, 309, 311t
Dimetilanilina, 309, 311t
nitrosación, 316
preparación, 318
reacciones de copulación, 328
2,2-Dimetilbutanol, 176
2,2-Dimetilbutano, 58
Dimetilcarbinol, 138
1,2-Dimetilciclohexano, 64
1,1-Dimetilciclopropano, 64
Dimetiletilacetaldehído, 176
Dimetiletilamina, 311t
asim-Dimetiletileno, 70
sim-Dimetiletileno, 70
N,N-Dimetilnaftilamina-1, 309
Dimetilo, sulfuro de, 335
Dimetilpropanol, 176
Dimetilxantina (*véase* Teobromina)
m-Dinitrobenceno, 304
2,4-Dinitrofenol, 144t
1,4-Dioxano, 172
Dioxhidrílicos, fenoles, 161
constantes físicas, 144t
Dioxiacetona, 159
m-Dioxibenceno (*véase* -Resorcinol)
p-Dioxibenceno (*véase* -Hidroquinona)
Dipenteno, 400
Dipéptidos, 359
Dipirrilmetano, 411
Dipolar, iones (*véase* Zwitteriones)
momentos, 118
Disacáridos, 379
Ditiocarbonatos (*véase* Xantatos)
Divinilacetileno, 85
Doble enlace, 20
método de localización, 78
"Doctor" solución, 64
Dedecano, 58
Dodecílico, alcohol, 142t

Dreft, 260
Dulcitol, 160, 368
Dumas, Jean Baptiste Andre, 351n

— E —

Ecuatoriales, posiciones, 273
Eicosano, 58
Electrofílica, sustitución, 101, 184
  efectos de orientación, 306
  grupos orientadores a *meta*, 321
  grupos orientadores a *orto-para*, 320
  mecanismo, 104
  teoría de orientación, 319
Electrofílicos, átomos, 62
Electroforesis, 362
Eliminación del átomo de hidrógeno, 124
Enantiomorfos, 283
Enlace, distancia de, 21
Enlaces (*véase también* Enlace de Hidrógeno)
  covalente, 18
  covalente coordinado, 19
  electrovalente, 18
  iónico, 18
Enlaces-σ, 278
Enlaces-π, 278
Enzimas, 364
Epinefrina, 162
Ergosterol, 404
Eritritol, 160
Eritrodextrina, 383
Eritrosa, 373t
Escatol, 413
Esteárico, ácido, 213
  (*véase* Tristearina)
Estereoisomería, 273
Estereoquímica de las reacciones con desplazamiento, 289
Esteres, 247
  estructura electrónica, 251
  hidrólisis, 253
  inorgánicos, 247
  preparación, 218, 249
  propiedades físicas, 251
  reacción, 251
  reducción, 254
Esteroidales, hormonas, 405
Esteroides, 402
Esteroles, 402
Estilbeno, 113t,
Estireno, 113t, 223
Estreptomicina, 406
Estrona, 406
Estructurales, fórmulas, 31, 47
Estructuras anulares:
  distorsionadas o envueltas, 270
  estabilidad, 270
Etanal, 176
Etanamida, 235t
Etano, 25
  arreglo de átomos en, 45
  conformación de derivados, 266
  constantes físicas, 58
  derivados, 49
Etano sulfónico, 334
Etanodioico, ácido, 224
Etanoico, ácido (*véase* Acido acético)
  anhídrido, 235t
Etanoílo, cloruro de, 234, 235t
Etanol (*véase* Alcohol Etílico)
Etanolamino, 311t
  preparación, 319
Eteno (*véase* Etileno)
Eter, 165
  absoluto, 57
  aromático, 173
  cíclico, 172
  efecto de peróxido en, 171
  etílico, 165, 169t
    anestesia con, 172
    como un disolvente, 173
    preparación, 166
  uso en el reactivo Grignard, 170
  fenílico, 165, 169t
  oxidación, 171
  preparación, 147
  propiedades físicas, 168
  propiedades químicas, 169
  ruptura, 170
Etil acético, ácido, 210
Etil isopropil cetona, 177
Etil mercaptano, 334
Etil-n-propílico, éter, 169t
Etilacetileno (*véase* Butino-1)
Etilamina, 311t
Etilamonio, cloruro de, 314
  yoduro de, 308
N-Etilanilina, 309
Etilbenceno, 113
  oxidación, 111
  preparación, 110
Etilcarbinol, 138
Etilcarbónico, ácido, 294
Etilcarbonio, ion, 167
Etilenbromhidrina, 172

Etilenclorhidrina, 83
Etilendiamina, 311
Etilendicianuro (*véase* Succinonitrilo)
Etilenglicol:
éteres y ésteres, 56
oxidación, 156
preparación, 156
Etileno, 69
bromuro de, 129t
cloruro de, 129t
orbitales en, 279
oxidación, 77
óxido de, 156
preparación, 38
reacciones de adición, 80
Etileno, clorobromuro de, 80
Etileno dibromuro, 79
conformaciones, 267
Etiletileno, 70
Etilfenílico, éter, 165
Etilhidronio, cloruro de, 36
Etilhidronio ion, 166
Etílico, alcohol,
como un ácido, 35
como una base, 36
del etileno, 28
deshidratación, 72, 73
deshidrogenación, 148
destilación fraccionada, 26
por fermentación, 26
prueba del yodoformo para, 130
reacciones químicas, 36, 38
terminología comercial, 28
toxicidad, 154
Etilideno, bromuro de, 81, 150
cloruro de, 129t
Etilo, acetato de, 218, 252t
bencensulfonato de, 337
benzoato de, 252t
bromuro de, 129t
carbamato de, 294
carbonato de, 294
clorocarbonato de, 294
cloruro de, 129t
del etileno, 80
disulfuro de, 334
fluoruro de, 129t
formato de, 252t
ftalato de, 229
malonato de:
derivados de alquilo, 228
preparación, 227
uso en síntesis, 228
α-metil-β-cetovalerianato, 254
nitrito de, 247
ortoacetato de, 255
ortoformato de, 255
oxalato de, 226
preparación, 249
salicilato de, 252t
sulfato ácido de, 166
sulfuro de, 334
yoduro de, 129t
Etilo, acetoacetato de, 347
alquilación, 348
preparación, 204, 254
tautomería ceto-anólica, 348
usos en síntesis, 347
Etilo, sulfato de, 247
Etilsulfúrico, ácido (*véase* Sulfato ácido de Etilo)
Etiltioéter (*véase* Sulfuro de Etilo)
Etino, 49 (*véase también* Acetileno)
Eugenol, 173, 183

— F —

Fehling, Hermann von, 197n
Fenacilo, bromuro, 186t
cloruro de, 186t
Fenantreno, 403
Fenetol, 165, 168, 169t
Fenil isonitrilo, 131
Fenilalanina,
síntesis, 355
p-Fenilendiamina, 309, 311t
Feniletilamina, 309
Feniletílico, alcohol, 137, 142t
Fenilglucosazona, 375
Fenilhidrazina, 191
acetato de, 219
preparación, 328
Fenilhidrazonas, 192
Fenilhidroxilamina, 307
Fenobarbital, 298
Fenol, 99, 137
bromación, 151
condensación con formaldehído, 153
constante de disociación, 142
estructura electrónica, 144
halogenación, 151
mercuración, 152
nitración, 152
preparación de las sales de bencendiazonio, 329

reacción con haluros fosforosos, toxicidad, 154
Fenoles, 137
como ácidos, 144
como bases, 116
como desinfectantes, 152
comparados con alcoholes, 155
constantes físicas, 144
nomenclatura, 139
preparación, 140
propiedades físicas, 142
reacciones, 115, 120, 125
Fenolftaleína, 394
Fenólico, coeficiente, 154
Fermentación, proceso de, 140
Fijación del nitrógeno atmosférico, 293
Fischer, Emil, 367n
esterificación de, 250
Floroglucinol, 144, 162
Fluorados, hidrocarburos, 132 (*véase también* Freón)
Fluorbenceno, 129
Fluoresceína, 394
Fluoroformo, 129t
Formal, carga, 19
definición, prob. 4, p., 22
Formaldehído, 78
Formamida, 235t
Fórmico, ácido, 210, 216t, 221
acción reductora, 221
descomposición, 221
partiendo del monóxido de carbono, 212
Formilo, cloruro de, 234
Formina, 189
Formosa, 370
Fórmula empírica, 29
Fosfátidos, 260
Fósforo, tri-yoduro, 38
Fosgeno, 294
Fraccionamiento, columna de, 27
Freón, 131
Friedel y Crafts, reacción de,
acilación por, 181
preparación de hidrocarburos, 110
preparación de tolueno, 102
Fructosa, 368, 375
formas tautómeras, 379
Ftaleínas, 393
Ftálico, anhídrido, 223
ácidos, 229
o-Ftálico, ácido, 112, 223
preparación, 223
Ftalimida, 229
Fuchsina, 392
Fumárico, ácido, 280, 346
Furano, 410
Furfural, 410

— G —

Gabriel, síntesis de, 355
Galactosa, 373t
Gamahexano, 274
Gas de agua, modificación de reacción del, 62
Gasolina, 64
Gattermann-Koch, reacción de, 182
Gelatina,
aminoácidos a partir de, 355
hidrólisis, 353
Geométrica, isomería, 275
Geraniol, 339
Gliceraldehído, 284, 371
Glicerilo, triacetato, 158
tributirato de, 257
trilinoleato de, 261
trilinolenato de, 261
trinitrato de, 158
trioleato de, 257
tripalmitato de, 257
tristearato de, 257
Glicerilo, oleopalmitostearato de, 257
Glicerina (*véase* Glicerol)
Glicerol, 127
deshidración, 159
oxidación, 159
reacciones, 158
Glicina, 352, 354
de la gelatina, 353
reacción con ácido nitroso, 357
Glicineamida, 359
Glicocólico, ácido, 405
Glicógeno, 384
Glicol (*véase* Etilenglicol)
Glicol, diacetato de, 157
dinitrato de, 157
Glicólico, ácido, 157, 344, 357
aldehído, 157
Glicósidos, 377
Glioxal, 157
Glioxálico, ácido, 157
Gliptal, resinas de, 230
Glucónico, ácido, 374

Glucopiranosa, 376
  conformación, 376
Glucosa, 368, 373
  fenilosazona, 375
  fermentación, 26
  formas tautómeras, 375
  oxidación, 374
  oxima, 374
  reducción, 373
  representaciones de configuración, 372
Glutámico, ácido, 353, 354t
Glutamilcisteinilglicina (*véase* Glutationo)
Glutárico, ácido, 224t, 228
Glutationo, 359
"Golpeteo" en gasolina, 64
Goma acacia, 386
Goma arábiga (*véase* Goma acacia)
Gomas, 386
Goma tragacanto, 386
Grasas y aceites, 256
  fórmulas y nomenclaturas, 256
  hidrogenación, 258
  hidrólisis, 257
  número de saponificación, 258
  número de yodo, 259
  propiedades químicas, 257
  reducción, 259
  saponificación, 257
Grignard,
  reacción con,
    aldehídos, 187
    carbón dióxido, 212
    cetonas, 187
    ésteres, 253
  reactivo de:
    formación, 125
  síntesis de:
    ácidos, 212
    alcanos, 56
    alcoholes, 187
Grignard, Victor, 115
Guanidina, 294
Guanina, 299
Guayacol, 162
Guldberg y Waage, 250
Gulosa, 371

— H —

Halazona, 338
Haloformo, reacción del, 130
Halogenación,
  compuestos, 115
  constantes físicas, 129
  de alcanos, 59
  de benceno, 101
  dihaluros, 130
  nomenclatura, 115
  trihaluros, 130
Halogenados derivados de hidrocarburos, 115
Haluros, 115
  primarios, 115
  secundarios, 115
  terciarios, 115
Haluros de arilo:
  polaridad, 118
  preparación, 117
  reactividad, 128
Haller, prueba del anillo de, 363
Hemiacetal, 191
Hemicelulosas, 369t
Hemimeliteno, 113t
Hemina, 411
Heptadecano, 58
Heptano, 48
Heptanodioico, ácido, 224t
n-Heptílico, alcohol, 142t
Heterocíclicos, compuestos, 409
Hexaclorociclohexano, 132
Hexacloroetano, conformación del, 273
Hexadecano, 58
Hexadecílico, alcohol, 142t
Hexadidrobenceno, 100 (*véase también* Ciclohexano)
Hexadieno-1,5, 86
Hexametilbenceno, 113t
Hexametileno, tetramina, 189
Hexamina, 189
n-Hexano, 58
  conformación, 268
Hexanodioico, ácido, 224t
Hexanona-2, 186t
Hexanona-3, 186t
Hexena-1, 72
n-Hexílico, alcohol, 142t
Hexilresorcinol, 162
Hexino, 1, 72
Hexosanas, 385
Hibridación de orbitales, 277
Hidracina, 191
Hidratos:

de aldehídos, 189
de cloral, 190
Hidrocarburos aromáticos, 93
oxidación, 180
propiedades químicas, 100
Hidrociánico, reacciones de adición usando ácido, 84
Hidrogenación:
aldehídos y cetonas, 200
alquenos, 79
alquinos, 74
benceno, 94, 100
calor, 79
cloruros de acilo, 181
fenol, 397
grasas y aceites, 258
nitrilos, 311
ozónidos, 78
Hidrogenación catalítica de alquenos, 78
Hidrógeno, enlace de, 32
puente de (*véase* Enlace de Hidrógeno)
Hidrólisis de:
acetales, 190
amidas de ácido, 239
anhídridos de ácido, 240
cianhidrinas, 342
cloruros de ácido, 239
ésteres, 253
grasas y aceites, 256
haluros de alquilo, 212
nitrilos, 212, 223
polihaluros, 212
Hidronio, sales de, 36
Hidroquinona, 144t, 161
Hidrozobenceno, 307
Hidroxilamina, 191
Hígado almidón (*véase* Glicógeno)
Hinsberg, prueba de, 315
Hipocloroso ácido, adición a alquenos, 82
Hipoxantina, 299
Hipúrico, ácido (*véase* benzoilglicina)
Histidina, 352, 354t
Hofmann, August von, 303n
degradación de (*véase* Reacción del hipobromito de Hofmann)
reacción de, 308
reacción del hipobromito de, 310
Homólogos, 43
series, 43
Hornos, aceites para, 64
Hule (caucho) sintético, 89
Hulla, destilación de, 109

—I—

Idosa, 373t
Imidazol, 411
Indigo, 395
Indol, 412
Inductivo, efecto, 120
Iniciación de reacción en cadena, 60
Insaturación, prueba de Baeyer para, 77
Insaturados, hidrocarburos, 42
Insaturados, haluros, 126
Insulina, 364
Inulina, 369t
Invertida, azúcar, 382
Isoamílico, alcohol, 140
Isoamilo, nitrilo de, 248
Isobutano, 47
constantes físicas, 58
Isobutileno, 70, 72, 124
hidración, 139
Isobutílico, alcohol, 139
cloruro, 129t
Isobutilo, acetato de, 252t
bromuro de, 116
Isobutiraldehído, 176, 186t
Isobutírico, ácido, 176, 216
Isocianuro, prueba de, 317
Isooctano, 65, 82
Isoeléctrico, punto, 356
Isoleucina, 352
Isomería, 31
cis-trans, 275, 280
de alcanos, 47
de azobenceno, 281
de compuestos cíclicos, 280
de oximas, 280
Isómeros, 31
Isoniazida, 413
Isopentano, 48
constantes físicas, 58
Isopreno, 89
relación con terpenos, 398
2-Isopropil-5-Metilfenol, 139 (*véase también* Timol)
Isopropil, *sec*-butílico éter, 165
Isopropilamina, 309
Isopropilbenceno, 113t
Isopropilcarbinol, 139

Isopropílico, alcohol, 139
Isopropílico, éter, 169t
Isopropilo, acetato de, 252
  bromuro de, 116
  cloruro de, 50, 129
  grupo, 50
  yoduro, 81
Isotiocianatos, 335

— J —

Jabones, 257, 259
  formadores de cuerpos en, 259

— K —

Kekulé, Friedrich August, 93
Kernel, carga de,
  definición y problema, 22
Kiliani, síntesis de, 370
Kolbe, reacción de, 214
Korner, prueba de posición por método de, 103

— L —

Láctico, ácido, 342, 344
  relación con gliceraldehído, 286
  resolución de, 344
Láctidas, 343
Lactonas, 344
Lactonitrilo, 187, 342
Lactosa, 381
Lanolina, 256
Laterales cadenas:
  cloración, 112
  oxidación, 112
Láurico, ácido, 216t
Laurílico, alcohol, 142t, 147
Laurilo, sulfato de sodio, 147
LeBel, Joseph Achille, 266n
Lecitina, 260
Leucina, 352, 354t
Leuco índigo, 395
Lewis, Gilbert N., 25
Lewisita, 85
Ley de acción de masas, 250
Liebig, Justus von, 209
Limoneno, 400
Lipinas, 259
Lisina, 353, 354t
  descarboxilación, 353
Litio aluminio como un agente reductor, hidruro de, 219, 312
Lixosa, 373t
Lubricante, aceite, 64
Lubricantes, grasas, 259

— M —

Madera, alcohol de, 29
Magenta (*véase* Fuchsine)
Magnesio, jabones de, 259
Malaquita, verde de, 391
Maleico, ácido, 280, 346
  anhídrido, 280
Málico, ácido, 345
Malónico, ácido, 224t
  descarboxilación parcial, 226
  preparación, 224, 226
Malonil, urea (*véase* Acido Barbitúrico)
Maltosa, 380
  hidrólisis, 26
Mandélico, ácido, 342, 346
Mandelonitrilo, 188
Manitol, 368
Manosa, 371, 373t
Markownikoff, regla de, 81
Mecanismo de reacción:
  desplazamiento posterior del halógeno, 122
  tipo de ionización, 122
Meerwein-Ponndorf-Verley, reacción de, 201
n-Melísico, ácido, 255
Meliteno, 113t
p-Mentadieno-1,8(9) (*véase* Limoneno)
Mentol, 400
Mercaptanos en petróleo, 64 (*véase también* Tioalcoholes)
Mercaptopurina, 299
Mercurocromo, 394
Mertiolate, 222
Mesitileno, 11, 113t
Mesotartárico, ácido, 286
Meta, grupos con orientación, 102
Metanal, 176
Metanamida, 235t
Metano, 25
  arreglo de átomos, 43
  constantes físicas, 58
  del acetato de sodio, 57
Metanoico, ácido (*véase* acido Fórmico)
Metanoílo, cloruro de, 234

Metanol, 25
como ácido, 35
como base, 36
producción comercial, 28
Metil cloroformo, 255
glucósido, 378
Metilacetileno (*véase* Propino)
Metilamina, 311t
2-Metil-1,3-butadieno (*véase* Isopreno)
Metil-*ter*-butilo cetona, 200
Metilcarbámico, ácido, 311
Metilciclohexano, 64
Metil etil cetona, 177, 186t
Metil etílico, éter, 165, 169t
Metil fenílico, éter, 165
Metil isopropílico, éter, 169t
2-Metil-3-oxipentanal, 195
2-Metil pentanona-3, 177
4-Metil pentano-2, 70
2-Metil propanamina-2 (*véase tert*-Butilamina)
2-Metil-propanol-2, 139
2-Metil-1-propanol, 139
Metil *n*-propílico, éter, 169t
Metileno, bromuro de, 129t
cloruro de, 49, 129t
yoduro, 129t
Metiletilcarbinol, 139
Metiletileno, 70
Metilguanidinoacético, ácido (*véase* Creatina)
2-Metilhexano, 64
Metílico, alcohol (*véase* Metanol)
éter, 169t
fluoruro de, 129t
p-Metilisopropilbenceno, 113t
Metilisopropiletileno, 70
Metilo, acetato de, 252t
anaranjado de, 328, 390
antranilato de, 252t
benzoato de, 252t
bromuro de, 48
cloruro de, 129t
polaridad de, 120
formato de, 252t
isocianato de, 311
salicilato de, 218, 252t
sulfato de, 247
yoduro de, 129t
Metilo *n*-butílico, éter, 169t
2-Metilpentano, 58
3-Metilpentano, 58
2-Metilpropanal, 176
2-Metilpropanoico, 176
Metilpropanoílo, cloruro de, 234
2-Metilpropeno, 70, 124
Metionina, 352
Millon, reacción de, 364
n-Miricílico, alcohol, 255
Molecular, asociación, 32, 169, 214
Molecular, peso, 30
reacción de hipobromito, 310
transposición de pinacol-pinacolona, 200
Moleculares, conformaciones, 282
axial y ecuatorial, 273
contrapeada, 267
eclipsada, 267
fórmulas, 30
obtusa, 276
orbitales, 276
patrón barda de rieles, 268
Moléculas:
conformación, 267, 273
geometría, 265
Monometilanilina, 315, 318
Monoxisuccínico, ácido (*véase* Acido Málico)
Mostaza, aceites (*véase* Isotiocianatos)
Mostaza, gas, 83
Mucílagos, 369t, 384
Mutarrotación de azúcares, 377

— N —

Nacconol, 260
Naftaleno, 223
Naftalensulfónico, ácido, 141
Naftiónico, ácido, 390
Naftol, 139
preparación de, 140
Naftoquinona-1,4, 207
Naftoquinona, 205
Neoarsfenamina, 325
Neopentano, 48
constantes físicas, 58
Neopentílico, alcohol, 202
Nerol, 399
Neurina, 324
Niacinamida, 413
Nicotina, 414
Nicotínico, ácido, 413
Nieuwland, Rev. Julius A., 69n

Ninhidrina, 364
Ninhidrina, prueba de, 364
Nitración:
  acetanilida, 320, 323
  alcanos, 62
  aromática, mecanismo de, 104, 106
  benceno, 101
  dibromobencenos, 104
  m-dinitrobenceno, 304
  nitrobenceno, 304, 320
  tolueno, 305
Nitratos, 305
Nitrilos:
  hidrólisis, 224
  preparación, 124, 187, 328
  reducción, 311
Nitritos, 305
Nitro, compuestos, 303
  estructura, 305
  preparación, 304
p-Nitroacetanilida, 323
p-Nitroanilina, 311t, 323
Nitrobenceno, 101
  nitración, 320
  productos de reducción, 307
  resonancia en, 305
p-Nitrobenzaldehído, 201
p-Nitrobenzhidrol, 201
m-Nitrobenzoico, ácido, 99
o-Nitrobenzoico, ácido, 103
p-Nitrobenzoico, ácido, 103, 220
Nitrocloroformo, 151
m-Nitrofenol, 144t
o-Nitrofenol, 144t
p-Nitrofenol, 144t
Nitrogenados, compuestos, 303
Nitroglicerina, 158
N-Nitrosoaminas, 317
Nitrosobenceno, 305
p-Nitrosodimetilanilina, 317
o-Nitrotolueno, 103
p-Nitrotolueno, 103
"Non" y "par" series, 268
Nonadecano, 58
Nonano, 58
Nonanodioico, ácido, 224t
n-Nonílico, alcohol, 142t
Nomenclatura:
  alcanos, 51
  alquenos, 70
  alquinos, 70
  sistema de Ginebra, 53
  derivado, 52
  U.I.Q.P.A., 52
Novocaína, 222, 415
Nucleicos, ácidos, 361
Nucleofílico, reacciones de adición, 187
Núcleos aromáticos:
  activación, 108
  desactivación, 108
Nylon, 229

— O —

Octadecano, 58
Octadecílico, alcohol, 142t
Octano, 58
Octanodioico, ácido, 224t
1-Octeno, 72
n-Octílico, alcohol, 142t
Oleína (*véase* Trioleína)
Optica, isomería, 282
Orbitales,
  atómicos, 275
  moleculares, 276
Orbitales atómicos, 275
  hibridización, 277
Orgánicos, clasificación de compuestos, 17
Orgánicos, grupos, 51
Orientación en benceno, 102
  base electrónica, 107
Ornitina, 353, 354
Ortoacético, ácido, 255
Ortobenzoico, ácido, 212
Ortoésteres, 255
Ortofórmico, ácido, 255
Ortoformilo, cloruro de, 255
Orto-para, grupos orientadores, 102
Osazonas, 318
Oxálico, ácido, 224t
  acción reductora, 227
  del ácido fórmico, 226
  del etilenglicol, 156
  descomposición, 227
  reacciones, 226
Oxalilo, cloruro de, 226, 297
Oxalilurea, 297
Oxamida, 226
Oxhidrilo, número de grupos, 160
Oxiacético, ácido (*véase* Acido Glicólico)
Oxiácidos, 341

métodos de preparación, 342
oxidación, 344
p-Oxiazobenceno, 327
o-Oxibenzoico, ácido (*véase* Acido Salicílico)
Oxibutiraldehído, 194
Oxibutírico, ácido, 343
o-Oxicinámico, ácido, 346
Oxidación,
alcanos, 59
alcoholes, 38
aldehídos, 38, 211
cetonas, 211
definición, 56
etileno, 77
número, 56
reacciones, 342
trimetilenglicol, 224
Oxido de etileno, 171
Oxiglutámico, ácido, 353, 354t
Oxihidroquinona, 144t
Oxilamina, acetato de, 219
Oximas:
acidez, 192
formación, 190
isomería, 280
Oxiprolina, 354t
Oxipropiónico, ácido (*véase* Acido Láctico)
Oxitocina, 359
Oxivaleriánico, ácido, 344
Oxonio, sales de, 36
Ozonólisis, 78

— P —

Palmítico, ácido, 216t, 255
Palmitina (*véase* Tripalmitina)
Pantanos, gas de los, 42
Papel, cromatografía en, 362
Parafinas, 42
Parafinas de cera, 64
Paraformaldehído, 202
Paragrupos orientadores, 102
Paraldehído, 203
Paravínico, ácido (*véase* Oxalilurea)
Pasteur, Louis, 341n
Péctico, ácido, 386
Pectina, 386
Penicilina, 412
Pentacontano, 58
Pentadecano, 58
Pentalarma (*véase* Amilmercaptano)
Pentano, 48
conformación, 268
constantes físicas, 58
isómeros, 48
Pentanodioico, ácido, 224t
Pentanol-2, 139
Penteno-1, 72
Pentina-1, 72
Pentosanas, 385
Péptido, formación de, 359
Perfluoroheptano, 133
Perhidro-1,2-ciclopentano-fenantreno, 402
Perkin, William, 389n
Peróxido, efecto de, 83
Peróxidos en éteres, 171
Peryódico, como un agente oxidante, ácido, 157
Petona, 361
Petróleo, compuesto aromático del, 109
éter de, 64
Petróleo, refinación de, 64
Petroquímicos, 65
Pícrico, ácido, 130, 144t
preparación, 152
Picrilo, cloruro de, 130
Pimélico, ácido, 224t
Pinacol, 200
Pinacol-pinacolona, transposición, 200
Pinacolona, 200
α-Pineno, 402
Piridina, 412
Piridina-α,β-dicarboxílico, ácido (*véase* Acido Quinolínico)
Piridincarboxílico-3-amida del ácido (*véase* Niacinamida)
Piridincarboxílico-4, hidrazida del ácido (*véase* Isoniazida)
Pirimidina, 412
Pirocatecol (*véase* Catecol)
Pirogálico, ácido (*véase* Pirogalol)
Pirogalol, 144t, 162
Pirólisis:
acetona, 204
alcanos, 62
bencenos, 101
Piroxilina (*véase* Dinitrato de Celulosa)
Pirúvico, ácido, 344
Pirrol, 410
Plano de simetría, 286

Plata, acetiluro, 85
prueba del espejo de, 39, 198
Plomo como un agente oxidante, 157
Polares, moléculas, 118
Polarizada, luz, 282
Polarizadas, reacción con un ion de moléculas, 121
Polialquenos, 90
Poliamidas, 230
Polieno, pigmentos de, 90
Poliésteres, 230
Polifuncionales, compuestos, 156
Polimerización, 88
de aldehídos, 202
Polímeros:
de ácidos dibásicos, 229
enlace cruzado, 230
termofijos, 230
termoplásticos, 230
tipo amida, 229
tipo éster, 230
Poliofenoles, 161
Poliolefinas, 90
Polioxhidrílicos, alcoholes, 156, 159
Polipéptidos, 360
Polisacáridos, 382
Politetrafluoroetileno, 134
Porfirinas, 411
Potasio, ftalato ácido de, 229
Primarios, átomos de carbono, 59
Primarios, átomos de hidrógeno, 60
Procaína, 222, 415
Prolina, 352, 354
Propagación de reacción en cadena, 61
Propanamida, 235t
Propanamina-2 (*véase* Isopropilamina)
Propano:
arreglo de átomos, 46
constantes físicas, 58
derivados, 50
Propanodioico, ácido, 224t
Propanoico, ácido, 210
Propanoico, anhídrido, 235t
Propanoílo, cloruro de, 235t
Propanol-1, 138
Propanol-2, 138
Propanona, 177
Propeno (*véase* Propileno)
n-Propilbenceno, 113t
n-Propilcarbinol, 138
Propilenclorhidrina, 82
Propileno, 70, 72
hidratación, 139
reacciones de adición, 83
Propileno, dibromuro de, 75
iso-propílico, alcohol, 139
iso-propilo, yoduro de, 81
n-propílico, alcohol, 138
n-propílico, éter, 169t
n-propilo, acetato de, 252t
n-propilo, bromuro de, 116
n-propilo, cloruro de, 50
n-propilo, yoduro de, 81, 117
Propilo, formato de, 252t
Propilo, grupo, 50
Propino, 70, 72
Propionaldehído, 78, 186
Propionamida, 235
Propiónico, ácido, 179, 216t
anhídrido, 235t
Propionilo, cloruro de, 235t
Proteicas, hormonas, 364
Proteínas, 360
análisis, 362
desnaturalización, 360
evidencia para estructura peptídica, 361
fibrosas, 360
globular, 360
hidrólisis, 353, 361
pesos moleculares, 360
propiedades químicas, 362
utilización industrial, 365
Proteosa, 361
Prueba de espíritu, 28
Pseudocumeno, 113t
Purina, 299
Purinas, 298
uso en tratamiento de leucemia, 299
Putrefacción de aminoácidos, 358
Putrescina, 359

— Q —

Querosina, 64
Química orgánica:
campo, 15
definición, 15
desarrollo histórico, 16
Quinina, 415
Quinol (*véase* Hidroquinona)
Quinolina, 413

Quinolínico, ácido, 413
Quinonas, 204
  reacciones de, 206

— R —

Racémicas, substancias, 284
  relación de, 287
Racemización, 289
Radicales libres, mecanismo de reacción, 60
Radios atómicos, 21
Rafinosa, 369t
Rauwolfia, alcaloides de, 416
Rayón, 385
Reducción:
  Clemmensen, tipo de, 200
  con hidruro de litio aluminio, 219
  con hidruro de sodio boro, 201
  definición, 55
  ésteres, 254
  grasas, 258
  Meeriwein-Ponndorf-Verley, tipo, 201
Reformación, proceso de, 65
Remsen, Ira, 333n
Reserpina, 416
Resinas (*véase también* Polímeros)
  formación, 153
  termofijas, 153
  termoplásticas, 153
  tipo de glital o alquídicas, 230
  tipo éster, 230
Resolución de mezclas racémicas, 287
Resonancia:
  en anilina, 314
  en benceno, 95
  en ésteres, 240
  en nitrobenceno, 305
  en el catión verde de Malaquita, 392
  en el ion carbonato, 87
  en el ion cianato, 293
  en la base conjugada de sulfonamida primaria, 315
  introducción a la, 87
Resorcinol, 144
Resorcinol-ftaleína (*véase* Fluoresceína)
Retaguardia, desplazamiento de halógeno por, 122
Ribosa, 361, 373t
Ribulosa, 369
Rochelle, sal de la, 346
Rojo congo, 390
Rosanilina (*véase* Juchsina)
Rosenmund, reducción de, 181
Rotación, alrededor de un enlace "libre", 268
  restringida, 275
Rotación específica, 377
Rotación restringida, 279

— S —

Sacárido, ácido, 374
Sacarina, 338
Sacarosa, 382
Safrol, 173
Salicilaldehído, 177, 186t
Salicílico, ácido, 211, 216, 346
  derivados, 221
  preparación, 213
Salol, 222
Salvarsan (*véase* Arsfenamina)
Sandmeryer, reacciones de, 329
Santomerse, 260
Saponificación, 257
  número de, 258
Saturados, hidrocarburos, 42
Scheele, Karl Wilhelm, 293
Schiff, bases de, 192
Schiff, reactivo de fuchsina, 204, 393
Sebácico, ácido, 224t
Secundario, átomos de carbono, 59
  bromuro de propilo (*véase* Bromuro de Isopropilo)
Secundarios, átomos de hidrógeno, 60
Semicarbazida, 192
Semicarbazonas, 192
Sierra, regla de dientes, 268
Sigma enlaces, 278
Silla y bote, en ciclohexano, formas de, 272
Sinigrina, 335
Sodio,
  bencensulfonato de, 141
  benzoato de, 202
  etóxido de, 31
  hidruro de boro como un agente reductor, 201
  metóxido de, 31
  p-dodecilbencensulfonato de, 260
  sulfato de laurilo, 260

Soluciones de punto mínimo de ebullición, 27
Sorbitol, 160, 368
Sorbosa, 369t
Strecker, síntesis de, 355
Subérico, ácido, 224t
Sucaril, 338
Succínico, ácido, 225, 228
  anhídrido, 224t
Succinimida, 225
Succinonitrilo, 224
Sulfadiazina, 324
Sulfaguanidina, 325
Sulfanilamida, 324
Sulfanílico, ácido, 322
Sulfapiridina, 325, 412
Sulfas, drogas, 222, 339
Sulfatiazol, 325
Sulfonación, 101, 106
Sulfonal, 335
Sulfonamidas, derivados halogenados de las, 338
Sulfonamidas primarias, resonancia en la base conjugada, 315
Sulfonas, 335
Sulfónicos, ácidos, 336
Sulfonio, compuestos de, 335
Sulfuro, monocloruro de, 82
Sustitución, reacciones de,
  aldehídos, 203
  carboxílicos ácidos, 219
  compuestos aromáticos, 101

— T —

Talosa, 373t
Tartárico, ácido, 342
  estereoisomería, 242
  forma cristalina de sales, 288
Tártaro, 345
  emético, 346
Taurocólico, ácido, 405
Tautomería:
  aldehídos, 83, 177
  ceto-enol, 348
  cetonas, 177
Teflón, 133
Teína (*véase* Cafeína)
Tensioactivos, agentes, 260
Teobromina, 300
Terciarios, átomos de carbono, 59
Tereftálico, ácido, 224
Terciarios, átomos de hidrógeno, 60
Terminación de reacción en cadena, 61
Terpenos, 398
Terpina, hidrato de, 401
Terramicina, 406
Testosterona, 406
1,1,2,2,-Tetrabromoetano, 80
Tetrabromuro de carbono, 129
Tetracloruro de carbono, 129t, 131
  momento dipolar, 119
Tetracontano, 58
Tetradecano, 58
Tetradecílico, alcohol, 142t
Tetraetilamonio, yoduro de, 309
Tetraetilplomo, 65
Tetrafenilmetano, 113t
Tetrahédrico, arreglo de valencias, 44
Tetrahidrobenceno (*véase* Ciclohexeno)
Tetrametilamonio hidróxido de, 318
Tetrametilamonio, yoduro de, 318
Tiamina, clorhidrato de (*véase* Vitamina B_1)
Timol, 138, 401
Tina, colorantes de, 395
Tioalcoholes, 333
Tioéteres, 334
Tiofeno, 410
Tiofenol, 336
Tioles (*véase* Tioalcoholes)
Tionilo, cloruro de, 38, 117, 234
Tiourea, 336
Tirosina, 352, 354t
Tiroxina, 352
T. N. T., 305
Tolueno, 99, 102, 112
p-Toluensulfónico, ácido, 336
Toluidinas, 309, 311
Tollens, Bernhard Christian Gottfried, 162n
  reactivo, 197n
Transición, estado de, 121
Transición, iones de, 106
Transposición (*véase* Transposición Molecular)
Trementina, 401
Treonina, 352
2,4,4'-Triaminoazobenceno, 391
Tribromoanilina, 321
2,4,6-Tribromofenol, 99
Tributirina, 257

Tricetohidrindeno hidrato (*véase* Ninhidrina)
Tricloroacético, ácido, 220
1,2,3-Triclorobenceno, 99
Tridecano, 58
Trietanolamina, 311t, 319
Trietilamina, 309, 311t
Trietilamonio, yoduro de, 309
Trifenilcarbinol, 123
Trifenilclorometano, 123
Trifenilmetano, 113t
Trifenilmetano, colorantes del, 391
Trifenilo, fosfato de, 147
Trimerización del acetileno, 84
Trimetilacetaldehído, 176, 202
Trimetilamina, 311t
Trimetilbenceno, 133t
Trimetilcarbinol, 139
Trimetilen glicol, 224
Trimetileno, bromuro de, 398
2,3,4-Trimetilpentano, 65
Trimetilsulfonio, yoduro de, 335
Trimetilsulfonio, hidróxido de, 335
Trimetilxantina (*véase* Cafeína)
Trinitrobenceno, 304
Trinitrofenol (*véase* Acido Pícrico)
Trioleína, 257
Trioxhidrílicos, alcoholes, 162
1,2,4-Trioxibenceno, 162
1,3,5-Trioxibenceno (véase Floroglucinol)
Tripalmitina, 257
Tripéptidos, 359
Triptófano, 352, 354t
Tristearina, 257

— U —

Udecano, 58
Urea, 295
  acción del ácido nitro sobre, 296
  acción del calor sobre la, 296
  basicidad, 295
  hidrólisis, 296
  preparación, 295
  reacciones, 296
Uretano (*véase* Carbamato de Etilo)
Uretanos, 295
Urico, ácido, 300
Ureídos, 297
Urotropina, 189

— V —

Valeriánico, ácido, 216t
γ-Valerolactona, 344
Valina, 352, 354t
Van't Hoff, Jacobus Henricus, 265
Vainillina, 177, 183, 186
Vaselina, 64
Vicinal, triclorobenceno, 99
Vinil bromuro, 75, 80
Vinilacetileno, 69, 84
Vinílico, alcohol, 178
Vinílico, éter, 169t
Vinilo, cloruro de, 126
Virus proteicos, 364
Vital, teoría de la fuerza, 15
Vitamina A, 90
Vitamina B_1, 412
Vitamina C, 379
Vitamina D, 403
Vitamina D_2, (*véase* Calciferol)
Vitamina K, 207

— W —

Walden, inversión de (véase Estereoquímica de las reacciones con desplazamiento)
Weizmann, bacilo de, 140
Weizmann, Chaim, 137
Williamson, Alexander W., 165n
  métodos para preparación de éteres, 167
Willstatter, Richard, 409n
Witt, teoría del color, 391
Wohler, Friedrich, 15n
  síntesis de urea, 16
Wurtz-Fitting, reacción de, 11
Wurtz, Charles Adolph, 41

— X —

Xantatos, 335
Xantina, 299
  fórmulas tautómeras, 299
Xantoproteica, reacción, 363
Xilano, 369t
m-Xileno, 113t
o-Xileno, 113t
  oxidación, 112
p-Xileno, 113t
  oxidación, 223

Xilitol, 160
Xilosa, 373t
Xilulosa, 369t

— Y —

Yodo, grasas, número de, 258
Yodobenceno, 129t, 329
Yodoformo, 129t, 199 (*véase también*, Reacción del Haloformo) prueba de, 130
1-Yodopropano (*véase* Yoduro de *n*-propilo)
2-Yodopropano (*véase* Yoduro de Isopropilo)

— Z —

Zinc alquil, 125
Zinc, estearato de, 259
Zwitterions, 302

NOTAS

NOTAS

ESTA IMPRESION DE 5,000 EJEMPLARES
SE TERMINO EL 3 DE MARZO DE 1972
EN LOS TALLERES DE LA CIA. EDITORIAL
CONTINENTAL, S. A., MEXICO

QUIMICA ORGANICA
UN CURSO BREVE

Al preparar la revisión de esta obra, todo el material se ha reescrito y arreglado de tal manera que las propiedades de los compuestos alifáticos y aromáticos se presentan en forma integrada. Esta unificación de todos los temas resulta ventajosa en un curso limitado a un semestre, aunque el lector puede encontrar un poco tedioso el estudio de los principios fundamentales, como se ilustra para las diferentes clases de hidrocarburos antes de considerar otros tipos de compuestos del carbono, los cuales, ordinariamente le son de mayor importancia. A fin de despertar el interés del estudiante desde un principio, el primer capítulo se ha dedicado a un estudio introductorio de los alcoholes metílicos y etílicos, cuyas sencillas transformaciones revelan con claridad las importantes relaciones que hay entre varias familias prominentes de compuestos del carbono. Después, en orden lógico, se presentan las diversas clases de hidrocarburos y sus derivados.

Se ha dado mayor énfasis a los mecanismos de reacción que el que de ordinario se da en la mayoría de los textos proyectados para un curso breve. Los autores están convencidos de que aunque sólo se disponga de un semestre o 2 cuatrimestres para el estudio de Química Orgánica, no deben reducirse los temas sobre principios y teoría para dar lugar a una mayor cantidad de material descriptivo.

Tanto los hechos observados como su interpretación son importantes. Por consiguiente, en toda la obra se ha empleado la técnica electrónica para explicar las propiedades de las diferentes clases de compuestos. No obstante, para evitar que el estudiante se atemorice al iniciar este curso, el material teórico se va introduciendo gradualmente. Y así, las técnicas de resonancia y de orbitales moleculares se van introduciendo en forma simplificada a los capítulos iniciales y se van tratando en una forma más amplia y más rigurosa.

El material que se utiliza como ejemplo se revisó para incluir algunos de los compuestos más recientes. En capítulos apropiados, se han incorporado muchos de los recientes progresos de la Biología y la Química Médica. Asimismo, con objeto de dar al lector algunos conocimientos sobre historia de la Química a manera de pies de página, se dan notas biográficas e históricas. Al final de cada capítulo se han agregado nuevas preguntas y problemas a los que ya aparecieron en la primera edición. En el Apéndice se dan las respuestas a los problemas.